

SÉRIE A, N° 2848.

N° D'ORDRE : 3719.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERTHE CHARRETON

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE SELS BASIQUES TRÈS PEU
SOLUBLES. APPLICATION A QUELQUES SELS DE PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 février 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. HACKSPILL,	<i>Président.</i>
JOB,	} <i>Examineurs.</i>
GELOSO,	
ESCLANGON.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

SÉRIE A, N° 2848.

N° D'ORDRE : 3719.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

BERTHE CHARRETON

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE SELS BASIQUES TRÈS PEU
SOLUBLES. APPLICATION A QUELQUES SELS DE PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 février 1955 devant la Commission d'Examen :

MM. HACKSPILL,	<i>Président.</i>
JOB,	{ <i>Examineurs.</i>
GELOSO,	
ESCLANGON.	

CHARTRES
IMPRIMERIE DURAND

9, RUE FULBERT, 9

—
1956

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
R. LEVY.....	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
FOCH.....	T	Mécanique physique et Exper.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.....	T	Physique du globe.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PERES.....	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radio électricité.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BARRABE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOUCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIO-CURIE..	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
PLANTFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	JUNG.....	T	Pétrographie.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	WIEMANN.....	T	Chimie (M.P.C.).
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
WYART.....	T	Minéralogie.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	HOCART.....	T	Minéralogie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	J.-P. MATHIEU....	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	MAY.....	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	FELDMANN.....	T	Biologie (P.C.B.).
COULOMB.....	T	Physique du globe.	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.).	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
P. DRACH.....	T	Zoologie.	SCHWARTZ.....	T	Méth. Mathématique de la physique.
KASTLER.....	T	Physique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
ÉPHRUSSI.....	T	Génétique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
GAUTHERET.....	T	Biologie Végétale (P.C.B.).	BÉNARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	ÉPVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	DUGUÉ.....	T	Statistiques mathématiques.
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	GELOSO.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
M. MORAND.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
SOLEILLET.....	T	Physique.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
DANJON.....	T	Astronomie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
FROMAGEOT.....	T	Chimie Biologique.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radioactivité.	DESTRIAU.....	T	Physique (M.C.P.).
			M ^{lle} Le BRETON....	T	Physiologie générale.
			SALEM.....	T	Mathématiques générales.
			ESCLANGON.....	T	Physique (P.C.B.).
			LELONG.....	T	Mathématiques générales.

Secrétaire-général..... Ch. MONIER.



A MON PÈRE,

A MA MÈRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0038

AVANT-PROPOS

Je suis heureuse de pouvoir exprimer ici toute ma reconnaissance à M. le Professeur M. GELOSO sous la direction duquel ce travail a été effectué. Je le remercie très vivement de l'enseignement si précieux dont il m'a fait profiter et de l'extrême bienveillance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie aussi tout particulièrement M. P. DESCHAMPS, Assistant à la Faculté des Sciences, du dévouement avec lequel il m'a guidée dans mes premières recherches et de tous les conseils et encouragements qu'il m'a donnés.

Je tiens également à exprimer à M. le Professeur L. HACKSPILL, membre de l'Institut, mon parrain au Centre National de la Recherche Scientifique, ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et l'accueil si bienveillant qu'il m'a toujours réservé.

Je le prie aussi d'agréer ainsi que MM. les Professeurs P. JOB et ESCLANGON mes plus vifs remerciements pour avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

L'addition d'alcali à la solution de certains sels de métaux lourds provoque généralement la formation d'un précipité ayant une composition intermédiaire entre le sel neutre et l'hydroxyde. Ces précipités sont des sels basiques définis si leur composition ne varie pas de façon continue. Adoptant les définitions et notations de M. GELOSO et P. DESCHAMPS (1) nous dirons : est considéré comme sel basique tout sel pour lequel le rapport $\frac{\text{cation}}{\text{anion}}$ est supérieur à celui du sel neutre, ce rapport n'étant pas susceptible de variation continue.

L'analyse directe de ces sels est difficile car la séparation du solide de la solution risque d'apporter des modifications. La meilleure méthode est alors celle dite « des restes » qui consiste à étudier l'équilibre de l'oxyde ou de l'hydroxyde du métal avec la solution du sel neutre, mais elle a l'inconvénient de nécessiter un très grand nombre d'analyses.

Aussi dans ces dernières années, l'étude des sels basiques a été faite le plus souvent en suivant les variations de l'état physique et chimique non pas du solide mais de la solution dans laquelle il se forme.

Les mesures du pH et de la conductibilité ont été employées : Une étude théorique de M. GELOSO et P. DESCHAMPS (1) et (2) leur est consacrée. D'autre part, BYÉ (3) a considéré différents caractères physiques à « indice linéaire » et M. QUINTIN (4) estime nécessaire de mesurer non seulement le pH mais aussi l'activité des autres ions.

Les méthodes que nous avons choisies pour l'étude des sels basiques de plomb sont la potentiométrie et la conductimétrie. Nous avons toujours cherché à recouper les résultats obtenus par ces deux méthodes en mesurant aussi la variation de l'activité, ou de la concentration, de l'anion, dans la solution-mère au cours de la précipitation du sel basique.

En effet, cette variation, si elle confirme expérimentalement la loi de précipitation des sels basiques, nous paraît être la meilleure preuve de leur existence en tant que composés définis, ce qui implique qu'ils ne doivent pas être considérés comme des composés d'adsorption.

La connaissance du pH et de l'activité, ou concentration, de l'anion, au cours de l'alcalinisation de la solution du sel neutre, permet aussi de calculer les produits de solubilité des divers sels basiques pouvant se former. Cependant il faudra tenir compte de la formation possible d'ions complexes entre l'ion métal et le radical oxhydrile ou les divers anions des sels étudiés.

Les sels neutres métalliques insolubles peuvent aussi se combiner à l'hydroxyde du métal pour former des sels basiques par réaction entre solides. On ne peut évidemment pas étudier ces derniers par alcalinisation d'une solution

du sel neutre car la dilution serait beaucoup trop forte. Mais on peut très bien obtenir ce sels en alcalinisant le mélange formé par deux solutions, l'une d'un sel soluble du métal, généralement le nitrate, l'autre d'un sel alcalin de l'acide dont on veut étudier les sels basiques : ce mélange correspond à une suspension du sel neutre insoluble dans le nitrate alcalin.

On peut donc employer les mêmes méthodes d'étude et nous verrons qu'il suffit de considérer le sel neutre insoluble comme l'équivalent du premier sel basique insoluble qui se formait dans le cas précédent pour généraliser la théorie des sels basiques.

I. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LA PRÉCIPITATION DES SELS BASIQUES

Soit $A^{\frac{2}{\zeta}}M$, un sel neutre de métal divalent, nous repré-

sentons les sels basiques par la formule dualistique $A^{\frac{2}{\zeta}}M$, $xM(OH)_2$ ou ζ est la valence de l'anion $A^{\zeta-}$ et x l'indice de basicité.

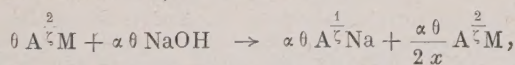
Soit θ la concentration moléculaire initiale du sel neutre et α la fraction d'équivalent d'hydroxyde alcalin ajouté à une époque donnée du titrage.

S'il y avait simplement précipitation de l'hydroxyde $M(OH)_2$, les courbes représentant le pH ou la conductibilité en fonction de α , auraient toutes un seul point singulier correspondant à l'abscisse $\alpha = 2$. D'autre part, la concentration de l'anion, $(A^{\zeta-})$, resterait constante. En réalité, les courbes expérimentales montrent le plus souvent l'existence de plusieurs points singuliers dont l'abscisse est inférieure à 2.

Si l'abscisse de ces points ne varie pas avec la concentration initiale, l'équilibre atteint, on peut conclure à l'existence de sels basiques dont l'indice de basicité se déduit précisément de l'abscisse du point singulier correspondant.

En effet, la réaction de formation d'un sel basique in-

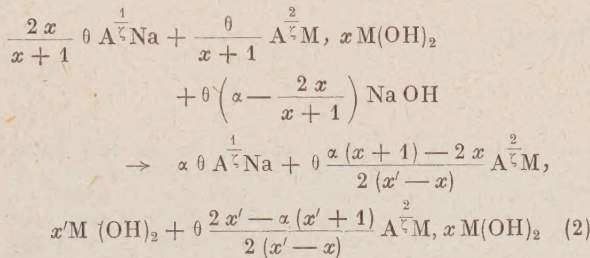
soluble $A^{\frac{2}{\zeta}}M$, $xM(OH)_2$ par addition de soude à la solution du sel neutre $A^{\frac{2}{\zeta}}M$, est la suivante :



$$xM(OH)_2 + \theta \left(1 - \alpha \frac{x+1}{2x}\right) A^{\frac{2}{\zeta}}M \quad (1)$$

La précipitation du sel basique d'indice x est complète lorsque $\alpha = \frac{2x}{x+1}$. Jusqu'à cette valeur les ions OH^- sont employés en majeure partie à la formation du précipité, cependant à mesure que diminue la concentration des ions $\text{A}^{\zeta-}$ et M^{++} , le pH augmente de façon que le produit de solubilité du sel basique d'indice x reste constant. A la fin de la précipitation de ce sel, c'est-à-dire pour $\alpha = \frac{2x}{x+1}$, le pH croît rapidement jusqu'à ce que soit atteinte une valeur de transition pH_T , suffisante pour qu'un second sel plus basique, ou l'hydroxyde, puisse se former. Soit x' l'indice de ce deuxième sel.

A partir de $\alpha = \frac{2x}{x+1}$, l'équation de la réaction au cours du titrage est :



La transformation du sel basique d'indice x en sel basique d'indice x' est complète lorsque $\alpha = \frac{2x'}{x'+1}$. Dans le cas de l'hydroxyde : $x' = \infty$ et $\alpha = 2$.

En faisant le même raisonnement que plus haut, on voit qu'une brusque augmentation de pH doit correspondre à cette nouvelle valeur de α , le pH étant resté très voisin de pH_T tant que les deux sels étaient en présence.

Les indices de basicité x des divers sels basiques pouvant se former successivement se déduisent donc des abscisses correspondantes des points singuliers des courbes de pH par la relation simple $x = \frac{\alpha}{2-\alpha}$.

Variation de la concentration de l'anion ($\text{A}^{\zeta-}$).

Les relations (1) et (2) permettent de connaître la valeur de ($\text{A}^{\zeta-}$) au cours du titrage.

Pour $0 \leq \alpha \leq \frac{2x}{x+1}$,

$$(\text{A}^{\zeta-}) = \theta \left[\frac{\alpha}{\zeta} + \frac{2}{\zeta} \left(1 - \alpha \frac{x+1}{2x} \right) \right] = \frac{2\theta}{\zeta} \left(1 - \frac{\alpha}{2x} \right) \quad (3)$$

Pour $\frac{2x}{x+1} < \alpha \leq \frac{2x'}{x'+1}$, ($\text{A}^{\zeta-}$) = $\frac{\theta}{\zeta} \alpha$ (4)

Ces deux relations ne sont valables que si les sels basiques étudiés sont très peu solubles puisqu'on néglige les termes dépendant de leur solubilité.

La relation (3) montre que ($\text{A}^{\zeta-}$) décroît linéairement à partir de sa valeur initiale $\frac{2\theta}{\zeta}$ jusqu'à la valeur $\frac{2\theta}{\zeta} \frac{x}{x+1}$ atteinte pour $\alpha = \frac{2x}{x+1}$.

Au delà de cette valeur de α , la relation (4) montre que ($\text{A}^{\zeta-}$) doit augmenter, toujours linéairement, jusqu'à sa valeur initiale, cette dernière étant atteinte pour $\alpha = 2$, c'est-à-dire d'après la définition de α , lorsqu'on aura versé une quantité de base suffisante pour que tout le métal puisse passer à l'état d'hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_2$.

La concentration de l'anion ($\text{A}^{\zeta-}$) est donc minimum pour $\alpha = \frac{2x}{x+1}$ et ce minimum $\frac{2\theta}{\zeta} \frac{x}{x+1}$ est d'autant plus accentué que x est plus petit.

L'abscisse du minimum de la courbe expérimentale ($\text{A}^{\zeta-}$) fonction de α permet donc de déterminer l'indice de basicité x du premier sel basique.

On voit tout de suite qu'au delà de $\alpha = \frac{2x}{x+1}$, cette courbe ne peut plus donner de renseignements sur les autres sels basiques susceptibles de se former puisque ($\text{A}^{\zeta-}$), dans la relation (4), ne dépend plus de x ou x' mais seulement de α . Cependant s'il existe un sel basique qui ne soit pas transformé par les additions suivantes de base, ($\text{A}^{\zeta-}$) se fixe à une valeur inférieure à sa valeur initiale et on peut déduire l'indice x_D de ce dernier sel de l'abscisse α_D du point à partir duquel ($\text{A}^{\zeta-}$) cesse de croître. On a encore : $x_D = \frac{\alpha_D}{2-\alpha_D}$.

Produit de solubilité.

Soit S_b et $S_{b'}$ les produits de solubilité des sels basiques d'indice x et x' .

$$S_b = [\text{M}^{++}] [\text{A}^{\zeta-}]^{\frac{2}{\zeta}} \frac{1}{x+1} [\text{OH}^-]^{\frac{2x}{x+1}} \quad (5)$$

Lorsque α est inférieur à $\frac{2x}{x+1}$ la relation (5) doit être vérifiée.

On peut écrire d'après l'équation (1) et en introduisant les activités à la place des concentrations :

$$[\text{M}^{++}] = f_{\text{M}^{++}} \left[\theta \left(1 - \alpha \frac{x+1}{2x} \right) + \begin{array}{l} \text{terme négligeable} \\ \text{pour les faibles} \\ \text{valeurs de } \alpha \text{ si le} \\ \text{sel basique est très} \\ \text{peu soluble} \end{array} \right]$$

(les termes entre crochets représentent les activités des ions (les termes entre parenthèses représentent les concentrations des ions) (f désigne le coefficient d'activité)

$$[\text{A}^{\zeta-}] = f_{\text{A}^{\zeta-}} \left[\frac{2\theta}{\zeta} \left(1 - \frac{\alpha}{2x} \right) + \begin{array}{l} \text{terme négligeable si} \\ \text{le sel basique est très} \\ \text{peu soluble} \end{array} \right]$$

Connaissant $[\text{OH}]$ expérimentalement il est donc possible de calculer S_b s'il n'y a pas formation d'ions complexes entre M^{++} et $\text{A}^{\zeta-}$ ou M^{++} et OH^- ; ou si l'on connaît la constante de dissociation de ces complexes.

La relation (5) doit être vérifiée jusqu'à $\alpha = \frac{2x'}{x'+1}$ mais nous avons vu qu'à partir de pH_T , les ions OH^- servent à transformer le sel d'indice x en sel d'indice x' , les deux sels basiques existent donc simultanément et la relation suivante doit, elle aussi, être vérifiée :

$$S_{b'} = [\text{M}^{++}] [\text{A}^{\zeta-}]^{\frac{2}{\zeta}} \frac{1}{x'+1} [\text{OH}^-]^{\frac{2x'}{x'+1}} \quad (6)$$

Divisons (5) et (6) membre à membre, et passons aux logarithmes :

$$\begin{aligned} 2 \frac{x' - x}{(x' + 1)(x + 1)} \log [\text{OH}^-] &= \log S_{b'} - \log S_b \\ &+ \frac{2}{\zeta} \frac{x' - x}{(x' + 1)(x + 1)} \log [\text{A}^{\zeta-}] \quad (7) \end{aligned}$$

Pour $pH = pH_T$ on peut avec une bonne approximation remplacer $[A^{z-}]$ par sa valeur hypothétique au point de transition entre les deux sels soit

$$[A^{z-}] = f_A^{z-} \frac{2\theta}{z} \frac{x}{x+1} \quad (8)$$

Le calcul de S_b' est donc possible. Il n'est plus nécessaire de tenir compte d'ions complexes entre M^{++} et OH^- puisque $[M^{++}]$ n'intervient pas dans la formule et que $[OH^-]$ est mesurée expérimentalement. Les complexes entre M^{++} et A^{z-} , s'ils existent, n'ont plus qu'une très faible

influence. A partir de $\alpha = \frac{2x}{x+1}$, en effet, la concentration

du métal en solution qui ne dépend plus que de la solubilité des sels basiques, est très faible et pratiquement négligeable devant la concentration de l'anion. Si donc l'activité $[A^{z-}]$ n'a pas été mesurée, on peut faire le calcul en appliquant la formule (8).

II. — MODE OPERATOIRE

Il est très important de faire les mesures lorsque l'équilibre entre la solution et le précipité est atteint. Sinon, les abscisses des points singuliers varient, ce qui peut faire croire à l'existence d'un grand nombre de sels basiques métastables et masquer la présence de composés définis.

Nous avons donc opéré le plus souvent en préparant une série de flacons contenant chacun le même volume de solu-

tion, ayant la même teneur en sel neutre $A^z M$ et une teneur variable en alcali. Chaque flacon correspond à une valeur différente de α et chaque série à une certaine concentration θ . Les flacons sont maintenus à température constante, agités fréquemment et laissés « vieillir » jusqu'à ce que deux mesures suffisamment espacées dans le temps soient concordantes.

Quelques expériences sont effectuées en présence d'un sel alcalin de même anion que le sel neutre.

Les solutions employées sont préparées à partir de produits R.P. et d'eau distillée décarbonatée. La burette de soude est munie d'un piège à gaz carbonique.

Quelques mesures rapides ont été faites en mettant dans une cellule la solution à étudier, agitée avec de l'air décarbonaté et dans laquelle on peut ajouter la soude de la burette. Quelques minutes après chaque addition de soude le pH ou la conductibilité de la solution étaient notés.

Nous employons dans ce cas des solutions de sel neutre et soude dont les rapports de concentration sont tels que l'augmentation relative du volume soit au maximum de 5 %. Il n'y a pas lieu ainsi de faire de correction de volume. Pendant le temps nécessaire à la mesure de conductibilité on arrête l'agitation tout en laissant arriver au-dessus de la solution un courant d'air décarbonaté de façon à empêcher la formation de carbonates du métal.

On trace les courbes de conductibilité, α étant toujours l'abscisse, en portant en ordonnées soit la conductibilité C inverse de la résistance mesurée soit le rapport $\frac{C}{C_0}$, C_0 étant la conductibilité qu'aurait la solution du sel neutre s'il n'y avait pas de phénomènes d'hydrolyse. C_0 est légèrement différent de $C_{\alpha=0}$, on l'obtient en extrapolant les courbes de conductibilité pour $\alpha = 0$.

La différence de pente t entre la droite $\frac{C}{C_0}$ correspondant à $0 < \alpha < \frac{2x}{x+1}$ et celle correspondant à la formation de l'hydroxyde est reliée à l'indice de basicité x par la formule de P. DESCHAMPS (6) : $2t = 1 + \frac{1}{x}$. Cette formule

s'applique aux sels basiques insolubles si des ions complexes n'interviennent pas dans le transport du courant ce qui en limite beaucoup l'emploi.

III. — CHLORURE ET BROMURE DE PLOMB

Les chlorures et bromures basiques de plomb ont été étudiés par de nombreux auteurs (7 à 14) qui tous reconnaissent les sels monobasiques : Cl_2Pb , PbO , H_2O — Br_2Pb , PbO , H_2O ou $ClPbOH$ et $PbBrOH$ et les préparent en général par addition d'ammoniaque à des solutions de chlorure ou bromure de plomb.

De nombreux halogénures plus basiques sont signalés, ainsi CLOUTIER prépare Cl_2Pb , $6PbO$ par addition de soude à des mélanges de chlorure de sodium et nitrate de plomb et GRILLOT étudiant les acéto-halogénures de plomb obtient par hydrolyse de certains de ces sels des hydroxy-oxyhalogénures $X(OH)O Pb_2$ correspondant aux chlorure et bromure tribasiques. SCHEDOV croit qu'en dehors des sels mono, tous les autres sels basiques sont des mélanges en proportions variées de PbX_2 , $PbXOH$ et $Pb(OH)_2$. Cependant, KNOWLES par l'analyse thermique du système Br_2Pb , PbO constate l'existence de quatre composés intermédiaires : Br_2Pb , PbO — Br_2Pb , $2PbO$ — Br_2Pb , $3PbO$ — Br_2Pb , $7PbO$, et LAMB et NIEBILSKI (15) obtiennent les mêmes résultats en utilisant la diffraction des rayons X.

Le premier de ces composés pouvant se former en solution, on peut se demander s'il n'en est pas de même pour certains des suivants, en particulier pour le sel tri.

En effet, LAMB et NIEBILSKI préparent les sels di et hepta basiques par voie sèche, fusion de l'oxyde et du bromure de plomb, alors que pour le sel tribasique, ils utilisent l'oxyde de plomb et une solution de bromure de sodium. Il nous a donc paru intéressant d'appliquer la méthode que nous venons d'exposer à l'étude de ces divers sels.

Chlorure de plomb.

Variation du pH en fonction de α .

Trois facteurs ont une grande influence sur la variation du pH, le temps de vieillissement, la base utilisée et la

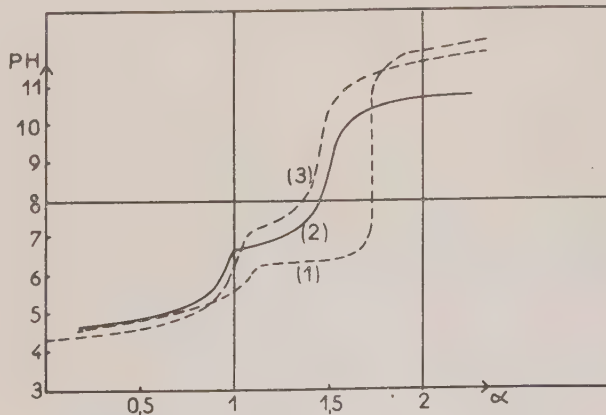


Fig. 1.

$\Theta = 10^{-2}$ (1) $NaOH$ — 26 j. (2) $(C_2H_5)_2NH$ — 6 j.
(3) ClK 0,1 M — $NaOH$ — 7 j.

présence d'un sel à anion commun; nous avons choisi le chlorure de potassium.

Lorsque la durée de vieillissement est de l'ordre de quelques jours à un mois, les courbes (fig. 1) représentant

le pH en fonction de α ont toutes un premier point d'inflexion, dont l'abscisse $\alpha = 1$ indique la formation du sel monobasique PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$. L'indice de basicité x devant vérifier la relation $x = \frac{\alpha}{2 - \alpha}$ est bien égal à 1.

La présence de chlorure de potassium favorise la précipitation du chlorure monobasique en solution diluée, conformément à l'application de la loi d'action de masse à l'effet d'ion commun. Sur la figure II, la courbe (2) montre beaucoup plus nettement la formation du sel mono que la courbe (1) et cependant la concentration en ClK n'est pas très grande $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

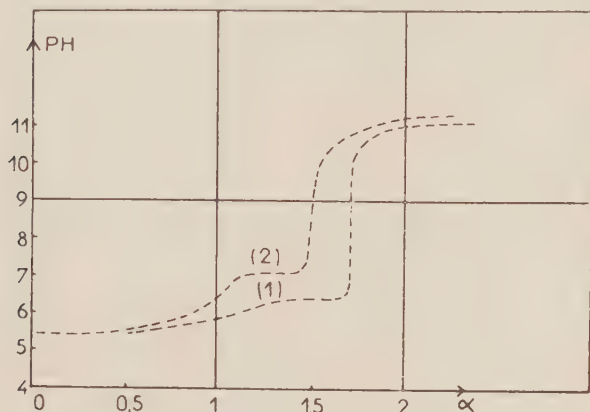


Fig. 2.

- (1) : $\Theta = 2 \cdot 10^{-3}$ — NaOH — 26 j.
(2) : $\Theta = 2,1 \cdot 10^{-3}$ — ClK $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — NaOH 5 j.

Les courbes des figures I et II présentent toutes un deuxième point d'inflexion dont l'abscisse, intermédiaire entre 1,5 et 2 si l'on utilise la soude comme base [courbe (1) des figures I et II] devient égale à 1,5 si l'on ajoute du chlorure de potassium dans la solution [fig. I (3) et II (2)] ou si l'on emploie la diéthylamine à la place de soude [fig. I (2)].

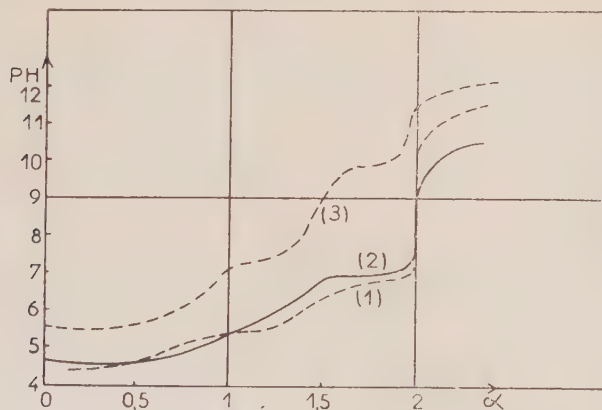


Fig. 3.

- $\Theta = 10^{-2}$ (1) NaOH — 3 mois (2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ — 4 mois
(3) ClK 1 M — NaOH — 3 mois.

Il semble que l'équilibre entre la solution et les précipités basiques se réalise plus difficilement si la base est forte ou si l'on n'opère pas en présence de KCl. En effet, lorsque la durée du vieillissement est très importante, environ trois mois, il n'y a plus de différence entre les résultats correspondant aux deux bases [fig. III (1) (2)].

Le deuxième point d'inflexion a pour abscisse $\alpha = 1,5$ et

il existe un point d'inflexion supplémentaire pour $\alpha = 2$.

Par contre le point d'inflexion correspondant à la fin de précipitation du sel monobasique a tendance à disparaître sauf en présence de chlorure de potassium [fig. III (3)].

Les abscisses 1,5 et 2 correspondent au sel tribasique,

$$x = \frac{1,5}{2 - 1,5} = 3, \text{ et à l'hydroxyde } \text{Pb}(\text{OH})_2.$$

Au cours de l'alcalinisation d'une solution de chlorure de plomb, il semble donc se former successivement les sels monobasique, tribasique et l'hydroxyde de plomb. Le premier sel se forme très facilement, le second est souvent mélangé d'hydroxyde de plomb et l'hydroxyde pur doit être très long à obtenir si l'on ne met pas d'excès de base.

Variation de la conductibilité en fonction de α .

Il y a sur toutes les courbes de conductibilité (fig. IV) un point anguleux d'abscisse $\alpha = 1$.

Pour $0 < \alpha < 1$, la conductibilité décroît, la précipitation du plomb à l'état de PbClOH entraîne une diminution des concentrations des ions Pb^{++} et Cl^- qui ne peut pas être compensée par la croissance de la concentration des ions B^+ provenant de la base BOH utilisée. A partir de $\alpha = 1$, la conductibilité augmente, le sel mono étant transformé par les additions supplémentaires de base en sel tri, les concentrations des ions Cl^- et B^+ croissent et la concentration du plomb reste négligeable.

Le point anguleux a donc une abscisse facile à préciser puisque les pentes des deux droites ($\alpha < 1$) et ($\alpha > 1$) sont de signe contraire.

La fin de la transformation du sel mono en sel tribasique est marqué par un second point anguleux, pour $\alpha = 1,5$, si l'on utilise la diéthylamine, la pente de la droite $\alpha > 1,5$ étant de même signe mais plus faible que celle correspondant à $1 < \alpha < 1,5$, figure IV (1). Avec la soude elle est au contraire plus forte, figure IV (3) ou égale figure IV (2), dans ce dernier cas, il n'y a pas d'accident correspondant au sel tribasique. On sait que généralement seul le sel le moins basique est mis en évidence par la méthode conductimétrique puisqu'au delà du premier point anguleux

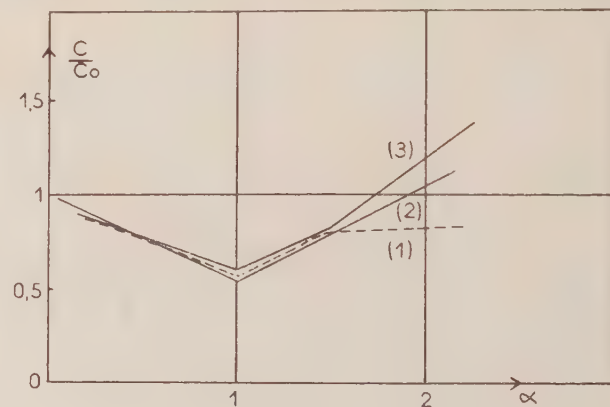


Fig. 4.

- (1) $\Theta = 10^{-2}$ — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ — 7 jours
(2) $\Theta = 1,9 \cdot 10^{-2}$ — NaOH — 9 jours
(3) $\Theta = 9 \cdot 10^{-3}$ — NaOH — 4 jours.

les droites de conductibilité correspondant à la précipitation d'autres sels plus basiques ou d'hydroxyde ont la même pente (16). La présence du deuxième point anguleux sur les courbes (1) et (3) semble donc signifier que le chlorure tribasique est assez stable dans un excès de diéthylamine et même dans un excès de soude si la durée de vieillissement est faible.

En résumé, la conductibilité confirme l'existence des chlorures mono et tri basiques bien qu'on ne puisse pas

étudier leur formation en présence d'un excès de chlorure de potassium, la variation relative de la conductibilité de la solution, due à la précipitation du plomb, étant alors négligeable devant la conductibilité propre du chlorure de potassium.

Variation de la concentration en ion chlore en fonction de α .

La concentration en ion chlore a été mesurée par potentiométrie, la solution à doser étant séparée du précipité par filtration et additionnée d'environ 20 % d'acétone et de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Nous avons fait aussi quelques mesures en utilisant une électrode d'argent et une électrode d'amalgamé d'argent (17) : on mesure l'intensité du courant qui passe lorsque ce système d'électrodes est plongé dans la solution à mesurer, préparée comme précédemment, et dans laquelle on ajoute la solution titrée de nitrate d'argent.

Nous avons ainsi pu constater que la concentration du chlore en solution est minimum pour $\alpha = 1$ ce qui confirme très nettement l'existence du sel monobasique.

Nous avons représenté, figure V, en plus des courbes expérimentales en pointillé, les courbes théoriques établies dans l'hypothèse de la formation successive des sels mono et tri basiques et de l'hydroxyde. On remarque que les courbes expérimentales se situent au-dessus des courbes théoriques ce qui s'explique facilement puisque ces dernières ont été calculées en négligeant la solubilité des sels basiques.

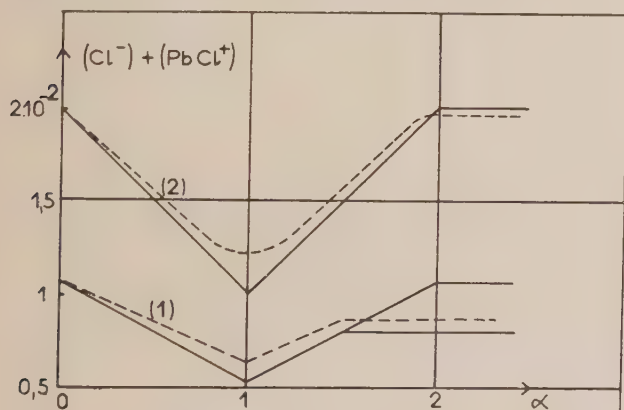


Fig. 5.

(1) $\Theta = 5,35 \cdot 10^{-3}$ (2) $\Theta = 10^{-2}$
Courbes expérimentales en trait pointillé.

Nous avons montré dans le premier chapitre que, s'il y a formation d'un sel mono-basique, la concentration de l'anion diminue de moitié lorsque α croît de 0 à 1.

La concentration initiale en ion chlore, $(Cl^-)_{\alpha=0}$ étant égale à 2Θ , on a $(Cl^-)_{\alpha=1} = \Theta$. Au delà de $\alpha = 1$, (Cl^-) devrait rester pratiquement égal à Θ si le sel monobasique n'était pas attaqué par un excès de base.

Mais la transformation du sel mono en sel tri entraîne la croissance linéaire en fonction de α de (Cl^-) et on doit avoir $(Cl^-)_{\alpha=1,5} = 1,5\Theta$. De même, à partir de $\alpha = 1,5$ (Cl^-) peut soit rester très voisin de $1,5\Theta$ si le sel tribasique est stable en présence d'un excès de base soit augmenter, toujours linéairement en fonction de α , jusqu'à $\alpha = 2$, où la valeur initiale 2Θ doit être atteinte.

L'équilibre entre le sel tribasique et l'hydroxyde s'établit très lentement, ce qui explique que l'on ait différentes formes de courbe au voisinage de $\alpha = 1,5$. La courbe (1) figure V correspondant à $\Theta = 5,35 \cdot 10^{-3}$ M indique la formation successive de $PbCl_2$, $Pb(OH)_2$ et $PbCl_2 \cdot 3Pb(OH)_2$, le sel tri paraissant ensuite assez stable dans l'excès

de soude alors que d'après la courbe (2) correspondant à $\Theta = 10^{-2}$ M on voit aussi le sel monobasique mais on ne peut savoir si la soude ajoutée au delà de $\alpha = 1$ le transforme directement en hydroxyde de plomb ou par l'intermédiaire de sels plus basiques.

Variation de l'activité de l'anion en fonction de α .

Nous avons essayé aussi de mesurer directement l'activité, $[Cl^-]$, en fonction de α .

Nous avons pour cela utilisé une électrode indicatrice d'ions Cl^- que nous avons préparée suivant la méthode de CARMODY (18).

On effectue un étalonnage préalable en mesurant la différence de potentiel existant entre une telle électrode plongée dans une solution de chlorure de sodium de concentration connue et une électrode de référence au calomel reliée à la solution par un pont de nitrate de potassium. On remplace ensuite la solution étalon par les solutions de chlorure de plomb correspondant aux valeurs successives de α et on déduit des mesures de différence de potentiel l'activité $[Cl^-]$ en fonction de α .

La différence de potentiel entre deux mesures correspondant à deux valeurs voisines de α est très faible. En effet, supposons la formation d'un sel monobasique, l'écart maximum de différence de potentiel doit exister entre les valeurs $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$ puisque nous avons vu que la concentration en ion chlore de la solution atteignait alors son minimum pour $\alpha = 1$.

Nous pouvons calculer rapidement l'ordre de grandeur de cet écart en appliquant la formule de Nernst

$$\Delta E = 0,058 \log \frac{[Cl^-]_{\alpha=0}}{[Cl^-]_{\alpha=1}} \text{ volt}$$

soit en confondant activité et concentration.

$$\Delta E = 0,058 \log \frac{2\Theta}{\Theta} \text{ volt ou } 17,4 \text{ millivolt}$$

En réalité les corrections dues à l'activité et surtout à la solubilité non négligeable de $PbCl_2$, $Pb(OH)_2$ diminuent beaucoup ce chiffre comme nous allons le voir.

Remarquons cependant que le cas des sels peu basiques est très favorable. En effet, pour un sel tribasique par exemple l'écart maximum de différence de potentiel aurait lieu entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 1,5$ et l'on aurait :

$$\Delta E = 0,058 \log \frac{2\Theta}{1,5\Theta} = 7,25 \text{ millivolts.}$$

Si l'anion est divalent, il faut encore diviser par 2 et ΔE n'est plus que de l'ordre de 3 millivolts.

Les valeurs représentant la variation en fonction de α de $\Delta E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{[Cl^-]_{\alpha=0}}{[Cl^-]_{\alpha}}$ sont groupées dans le tableau ci-joint. Les premières, ΔE_1 , correspondent à ΔE calculé par application des formules établies dans le premier chapitre, α étant égal à $5,35 \cdot 10^{-3}$ M.

$$(Cl^-) = \Theta (2 - \alpha)$$

$$[Cl^-] = f (Cl^-) \quad f = \text{coefficient d'activité de } Cl^-$$

$$\log f = -\frac{1}{2} \sqrt{\mu} \quad \mu = \text{force ionique de la solution}$$

$$\mu = \Theta (3 - 2\alpha)$$

$$\mu = \alpha \Theta$$

$$\text{pour } 0 < \alpha < 1$$

$$1 < \alpha < 2$$

Les mesures expérimentales ayant été faites à la température de 17° , on a :

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{[Cl^-]_{\alpha=0}}{[Cl^-]_{\alpha}} = 0,0575 \log \frac{[Cl^-]_{\alpha=0}}{[Cl^-]_{\alpha}}$$

Les deuxièmes $(\Delta E)_2$, sont obtenues en prenant pour (Cl^-) non plus la valeur $\theta (2 - \alpha)$ mais la valeur expérimentale, déduite de la courbe de concentration de la figure V.

Nous avons mis sur le même tableau les valeurs expérimentales $(\Delta E)_{exp}$ correspondant à la différence de potentiel :

$$E_{ClNa\ 1,07.10^{-3}\ M} - E_{\alpha}$$

$E_{ClNa\ 1,07.10^{-3}\ M}$ représente la valeur du potentiel pour une solution témoin de chlorure de sodium dont la concentration totale en chlore est égale à celle de la solution étudiée $Cl_2Pb\ 5,35.10^{-3}\ M$, pour $\alpha = 0$. E_{α} représente les divers valeurs du potentiel de la solution étudiée lorsque α varie.

de concentration étant d'environ 0,05 pour les forces ioniques considérées ici. On peut calculer la correction δE (voir le même tableau) à apporter à $(\Delta E)_2$ pour les faibles valeurs de α . Seul le premier point expérimental $\alpha = 0$ ne correspond pas bien avec les valeurs de ΔE ainsi corrigées.

La courbe représentant la variation de l'activité $[Cl^-]$ en fonction de α est tracée figure VI. Elle présente un minimum très net pour $\alpha = 1$.

La courbe d'activité a d'ailleurs tout à fait la même allure que la courbe de concentration de la figure V sauf pour les faibles valeurs de α , les mesures de concentration de l'anion correspondant à la concentration totale en chlore, soit $(Cl^-) + (PbCl^+)$, alors que les mesures d'activité se rapportent aux seuls ions Cl^- .

α	$\sqrt{\mu}$	$\frac{(Cl^-)_{\alpha=0}}{(Cl^-)_{\alpha}\text{ calc}}$	$\Delta E\ (1)_{mv}$	$\frac{(Cl^-)_{\alpha=0}}{(Cl^-)_{\alpha}\text{ exp}}$	$\Delta E\ (2)_{mv}$	$\Delta E_{exp}\ mv$	$\frac{(Cl^-)_{exp}}{(Cl^-) - (PbCl^+)_{calc}}$	$\delta E\ mv$	$\Delta E_{corr}\ mv$
0	0,127	1	0	1	0	5,2	1,09	2,18	2,18
0,2	0,118	1,11	2,41	1,08	1,72	3	1,07	1,72	3,44
0,5	0,103	1,33	6,44	1,24	4,72	5,5	1,05	1,21	5,93
0,75	0,0898	1,60	10,7	1,43	7,82	7,6			7,82
0,90	0,0802	1,82	13,6	1,55	9,60	9,3			9,60
0,95	0,0768	1,90	14,6	1,595	10,22	10			10,22
1	0,0732	2	15,8	1,66	11,15	11			11,15
1,05	0,0750	1,90	14,55	1,595	10,18	10,2			10,18
1,10	0,0768	1,82	13,5	1,55	9,48	9,4			9,48
1,30	0,0836	1,54	9,55	1,34	6,04	5,8			6,04
1,45	0,0892	1,38	6,95	1,25	4,48	4,4			4,48
1,55	0,0912	1,29	5,35	1,25	4,60	4			4,60
1,60	0,0926	1,25	4,6	1,24	4,42	4			4,42
1,75	0,097	1,14	2,41	1,24	4,54	4			4,54

On voit que la différence :

$E_{ClNa\ 1,07.10^{-3}\ M} - E_{\alpha=0}$ est notable et les valeurs $(\Delta E)_2$ et $(\Delta E)_{exp}$ ne sont en bonne correspondance qu'à partir de $\alpha = 0,75$.

Ceci peut s'expliquer en admettant une dissociation incomplète du chlorure de plomb.

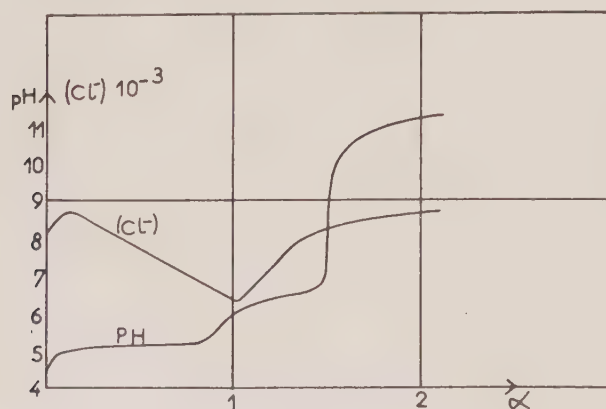


Fig. 6.

$$\Theta = 5,35.10^{-3} - NaOH - 25\ jours$$

On sait en effet que la dissociation du chlorure de plomb donne naissance à l'ion complexe $PbCl^+$. La constante de dissociation de cet ion $K = \frac{[Pb^{++}][Cl^-]}{[PbCl^+]}$ est égale à 0,03, d'après GARRELS et GUCKERS (19), la constante apparente

Produit de solubilité

Chlorure monobasique de plomb

Nous pouvons déterminer le produit de solubilité de $PbCl_2$, $Pb(OH)_2$ ou $PbClOH$

$$\text{soit : } S_1 = [Pb^{++}][Cl^-][OH^-] \quad (1)$$

$$\text{ou } S_1 = (Pb^{++})(Cl^-)f_{Pb} \cdot f_{Cl}[OH^-] \quad (2)$$

$[OH^-]$ est mesurée expérimentalement, les coefficients d'activité peuvent être calculés d'après la force ionique de la solution, les concentrations (Cl^-) et (Pb^{++}) sont données pour $0 < \alpha < 1$ par les relations :

$$\begin{aligned} (Cl^-) &= \theta (2 - \alpha) + (ClK) \\ (Pb^{++}) &= \theta (1 - \alpha) \end{aligned} \quad (3)$$

En réalité, les mesures de concentration de l'anion effectuées dans le cas d'une solution de chlorure de plomb seul, soit $(ClK) = 0$, montrent que (Cl^-) est supérieur à $\theta (2 - \alpha)$ la solubilité du chlorure monobasique n'étant pas négligeable. On a donc intérêt à utiliser un mode de calcul différent suivant qu'il y a ou non du chlorure de potassium dans la solution étudiée.

a) cas d'un excès de KCl. $(KCl) \gg \theta$

Les formules (3) ne sont pas entièrement applicables, on ne peut plus poser : $(Pb^{++}) = \theta (1 - \alpha)$ mais plutôt $(PbCl^+) = \theta (1 - \alpha)$.

En effet la valeur de la constante de dissociation K des ions $PbCl^+$ est :

$$K = \frac{[Pb^{++}][Cl^-]}{[PbCl^+]} = 0,03 \quad (4)$$

L'activité des ions Pb^{++} est pratiquement négligeable devant celle des ions $PbCl^+$ si l'excès de chlorure de potassium est suffisant.

Supposons par exemple $\theta = 10^{-2}$ M et $(KCl) = 1$ N on a :

$$\frac{[Pb^{++}]}{[PbCl^+]} \neq 0,03$$

Il est alors normal pour calculer le produit de solubilité de $PbClOH$ d'appliquer la formule :

$$S_1 = K [PbCl^+] [OH^-] = K (PbCl^+) f_{PbCl} [OH^-]$$

($PbCl^+$) étant égal à $\theta (1 - \alpha)$

Les relations $(Cl^-) = (ClK) + \theta$, $(Na^+) = \alpha\theta$ et $(K^+) = (ClK)$ permettent de calculer la force ionique de la solution et le coefficient f_{PbCl^+} .

b) cas d'une solution de chlorure de plomb sans KCl.

Les mesures de concentration nous ont permis de connaître la valeur expérimentale de la concentration totale du chlore en solution.

soit : $(Cl)_{exp.} = (Cl^-) + (PbCl^+)$

L'équation de neutralité électrique

$$2 (Pb^{++}) + (PbCl^+) + (Na^+) = (Cl^-)$$

et la relation (4) permettent de déterminer les trois inconnues (Cl^-) , $(PbCl^+)$ et (Pb^{++}) et il n'y a pas de difficultés pour calculer S_1 en appliquant la formule (2).

Si l'activité de l'anion a été mesurée, il suffit de remplacer dans la formule (1) $[Cl^-]$ par sa valeur expérimentale et au lieu de calculer le coefficient d'activité $f_{Pb^{++}}$ en fonction de la force ionique, de poser simplement :

$$f_{Cl} = \frac{[Cl^-]_{exp.}}{(Cl^-)}$$

et admettre

$$f_{Pb^{++}} = f_{Cl^-}$$

Nous groupons dans le tableau suivant les différents résultats ainsi obtenus.

Le résultat qui s'écarte le plus de la moyenne des valeurs trouvées est obtenu pour une très forte concentration en KCl, soit $(KCl) = 1$ N, figure III (3).

Figures	α	$[OH^-]$	$[Cl^-]$	$(Cl)_{exp.} = (Cl^-) + (PbCl^+)$	$(PbCl^+)$	(Pb^{++})	$\frac{[Cl^-]^4}{(Cl^-)^4}$	$\sqrt{\mu}$	$-\log S_1$
I (1)	0,5	$10^{-9,1}$		$1,54 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$		0,139	13,6
V (2)									
I (2)	0,5	"		"	"	"		"	"
I (3)	"	$10^{-9,25}$			$0,5 \cdot 10^{-2}$			0,332	13,2
II (2)	"	$10^{-8,4}$		$3,92 \cdot 10^{-2}$	$0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,84 \cdot 10^{-3}$		0,201	13,4
III (1)	"	$10^{-9,27}$		$1,54 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$		0,139	13,8
III (2)	"	"		"	"	"		"	"
III (3)	0,35	$10^{-8,5}$			$0,65 \cdot 10^{-2}$			0,707	12,6
VI	0,2	10^{-9}	$0,855 \cdot 10^{-2}$	$0,98 \cdot 10^{-2}$	$0,07 \cdot 10^{-2}$	$0,40 \cdot 10^{-2}$	0,77	0,116	13,7
—	0,5	$10^{-8,9}$	$0,77 \cdot 10^{-2}$	$0,84 \cdot 10^{-2}$		$0,251 \cdot 10^{-2}$	0,70		13,8
—	0,8	$10^{-8,7}$	$0,69 \cdot 10^{-2}$	$0,72 \cdot 10^{-2}$		$0,146 \cdot 10^{-2}$	0,84		13,8
—	0,9	$10^{-8,6}$	$0,66 \cdot 10^{-2}$	$0,68 \cdot 10^{-2}$		$0,1 \cdot 10^{-2}$	0,88		13,8

Pour les concentrations plus faibles 0,1 N et $3,6 \cdot 10^{-2}$ N figures I (3), II (2) la valeur de S_1 est aussi un peu trop forte par rapport aux autres mais la durée du vieillissement n'était que de six jours et l'on sait que le pH a tendance à diminuer lorsqu'on attend plus longtemps ce qui donne pour le produit de solubilité une valeur plus faible.

Pour $\theta = 5,35 \cdot 10^{-3}$ M et $(KCl) = 0$, figure VI, où nous avons mesuré non seulement le pH et la concentration en chlore de la solution mais aussi l'activité $[Cl^-]$, il est facile de calculer S_1 pour différentes valeurs de α . Nous avons fait la correction des ions $PbCl^+$ pour $\alpha = 0,2$, à partir de $\alpha = 0,5$, cette correction n'est plus nécessaire, la valeur de pS_1 varie peu quel que soit le mode de calcul utilisé.

La valeur moyenne de pS_1 , en ne tenant pas compte des expériences faites en présence de chlorure de potassium, est :

$$\text{soit } S_1 = 10^{-13,7} = 2 \cdot 10^{-14}$$

Nous allons maintenant déterminer le rapport des produits de solubilité des sels mono et tribasique d'une part et du sel tri et de l'hydroxyde de plomb d'autre part.

Soit S_2 le produit de solubilité de $PbCl_2$, $3Pb(OH)_2$ et S_H le produit de solubilité de $Pb(OH)_2$

$$S_2 = [Pb^{++}] [Cl^-]^{1/2} [OH^-]^{3/2} \quad (5)$$

$$S_H = [Pb^{++}] [OH^-]^2 \quad (6)$$

Remarquons tout d'abord que nous avons calculé S_1 en admettant la dissociation de $PbClOH$ en ions Pb^{++} , $PbCl^+$, Cl^- et OH^- .

Nous n'avons pas tenu compte de la formation possible d'ions complexes $(PbOH)^{+}$.

Nous savons cependant d'après les travaux de M. GELOSO et J. FAUCHERRE (20) qu'il existe des ions complexes mono-condensés $PbOH^+$ et tétracondensés $(PbOH)_4^{4+}$ dont les constantes de dissociation sont respectivement :

$$k_1 = \frac{[PbOH^+] [H^+]}{[Pb^{++}]} = 4,3 \cdot 10^{-9}$$

$$k_2 = \frac{[(PbOH)_4^{4+}] [H^+]^4}{[Pb^{++}]^4} = 8,9 \cdot 10^{-19}$$

les ions monocondensés étant prédominants pour des concentrations en plomb inférieures à $5 \cdot 10^{-3}$.

On voit tout de suite, d'après les valeurs de ces constantes et de θ , que l'activité des ions $PbOH^+$ ou $(PbOH)_4^{4+}$ est négligeable devant celle des ions Pb^{++} , le pH de précipi-

tation de $PbClOH$ étant inférieur à 6. D'autre part, la concentration des ions Pb^{++} n'intervient pas dans le calcul du rapport des produits de solubilité de deux sels basiques successifs. Ceci permet de déterminer les produits de solubilité S_2 et S_H même si le sel tribasique et l'hydroxyde de plomb ne se dissocient pas totalement en ions simples.

Chlorure tribasique de plomb :

Les relations (1) et (5) sont valables le long du palier de pH compris entre $\alpha = 1$ et $\alpha = 1,5$.

Divisons (1) et (5) membre à membre :

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{[\text{OH}^-]^{1/2}}{[\text{Cl}^-]^{1/2}}$$

$[\text{OH}^-]$ est déterminée expérimentalement, $[\text{Cl}^-]$ est soit déterminée expérimentalement par les mesures d'activité, soit calculée en appliquant la relation :

$$[\text{Cl}^-] = f_{\text{Cl}} (\text{Cl}^-)$$

La concentration (Cl^-) étant mesurée si il n'y a pas d'excès de KCl dans la solution, ou calculée dans le cas inverse.

Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Fig.	α	(OH^-)	$[\text{Cl}^-]$	(Cl^-)	$\sqrt{\mu}$	$\log S_1 - \log S_2$
I (2)	α_T	$10^{-7,2}$		$1,21 \cdot 10^{-2}$	0,106	2,6
I (3)	—	10^{-7}		0,11	0,332	2,9
II (2)	—	10^{-7}		$3,81 \cdot 10^{-2}$	0,194	2,7
III (1) (2)	—	$10^{-8,4}$		$1,21 \cdot 10^{-2}$	0,106	3,2
III (3)	—	$10^{-6,8}$		1,01	0,707	3,2
VI-V (1)	1,025	10^{-8}	$0,63 \cdot 10^{-2}$			2,9
—	1,2	$10^{-7,75}$	$0,705 \cdot 10^{-2}$			2,8
—	1,3	$10^{-7,65}$	$0,76 \cdot 10^{-2}$			2,8
—	1,4	$10^{-7,5}$	$0,80 \cdot 10^{-2}$			2,7

On voit que les valeurs les plus faibles de S_2 correspondent aux solutions vieilles le plus longtemps, d'autre part la présence de chlorure de potassium en excès n'influe pas sur la valeur de S_2 .

La valeur moyenne de $\log S_1 - \log S_2$ est : 2,9

Soit :

$$S_2 = 10^{-16,6} = 2,5 \cdot 10^{-17}$$

Hydroxyde de plomb $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Nous avons vu que les courbes de pH correspondant à des solutions vieilles pendant environ 3 mois (fig. III) présentent un palier de pH pour $1,5 < \alpha < 2$. Ce palier est dû à la transformation de PbCl_2 , $3\text{Pb}(\text{OH})_2$ en $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et les relations (5) et (6) doivent être vérifiées tant que ces deux phases solides sont en présence.

En divisant (5) et (6) membre à membre, on obtient la relation suivante :

$$\frac{S_H}{S_2} = \frac{[\text{OH}^-]^{1/2}}{[\text{Cl}^-]^{1/2}}$$

Nous appliquons cette relation aux trois expériences de la figure III. Voici les résultats :

Fig. III	$[\text{OH}^-]_T$	$(\text{Cl}^-)_T$	$\sqrt{\mu}$	$\log S_2 - \log S_H$
(1)	$10^{-7,25}$	0,015	0,122	2,7
(2)	$10^{-7,05}$	"	0,122	2,6
(3)	$10^{-4,3}$	1,015	0,707	2

L'ordre de grandeur du produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Pb}(\text{OH})_2$ serait donc de 10^{-19} .

Bromure de plomb.

Variation du pH en fonction de α .

Les courbes représentant le pH en fonction de α (voir fig. VII) ont toutes au moins deux points d'inflexion. L'abscisse du premier correspond nettement à $\alpha = 1$ sauf si la concentration initiale en bromure de plomb est trop faible : exemple : courbe (1) $\theta = 5 \cdot 10^{-3}$ M. Dans ce cas, il suffit d'ajouter du bromure de sodium dans la solution, pour ramener le point d'inflexion à l'abscisse exacte 1 : courbe (4) $\theta = 5,6 \cdot 10^{-3}$ M et $(\text{BrNa}) = 0,1$ M.

On peut donc conclure à la formation du bromure monobasique $\text{Br}_2 \text{Pb}$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ou BrPbOH .

Le deuxième point d'inflexion a une abscisse voisine de 1,5 ce qui indique, comme dans le cas des chlorures, un sel tribasique.

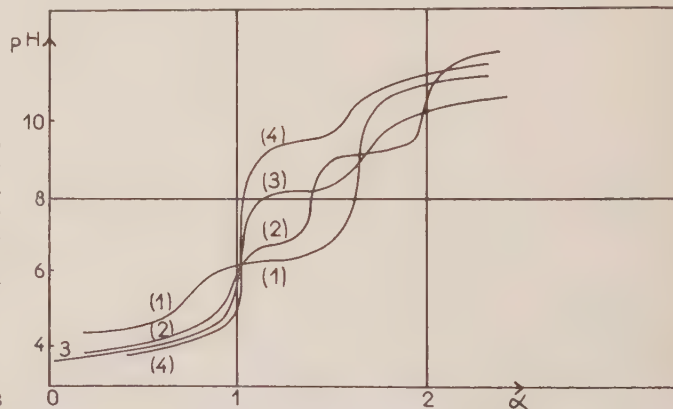


Fig. 7.

NaOH — 55 jours (1) $\theta = 5 \cdot 10^{-3}$; (2) $\theta = 10^{-2}$
 (3) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ — 22 j. $\theta = 10^{-2}$
 (4) NaOH — 18 j. $\theta = 5,6 \cdot 10^{-3}$ — BrNa 0,1 M.

La hauteur du palier de pH correspondant à la transformation du bromure monobasique en bromure tribasique diminue beaucoup si le vieillissement de la solution est prolongé. On peut dans ce cas observer un troisième point

d'inflexion d'abscisse $\alpha = 2$ montrant la formation d'hydroxyde de plomb à partir du sel tribasique.

Variation du rapport des conductibilités $\frac{C}{C_0}$ en fonction de α .

Les courbes de conductibilité (fig. VIII) correspondent toutes à des solutions de Br_2Pb de même concentration soit 0,01 M, seuls la base et le temps de vieillissement varient.

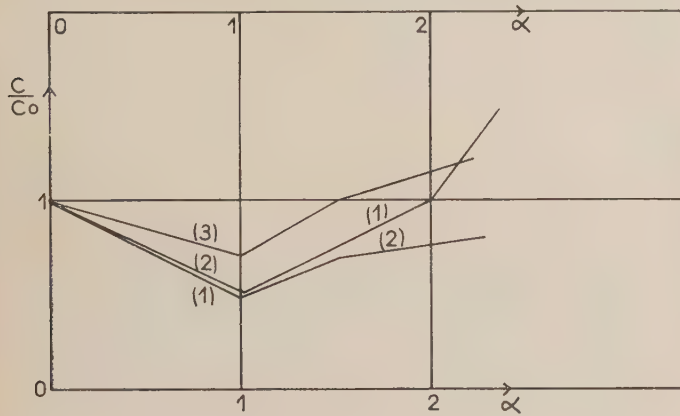


Fig. 8.

$\Theta = 10^{-2}$ (1) NaOH — 55 j. (2) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NH}$ — 22 j.
(3) NaOH — 3 minutes.

Elles ont chacune deux points anguleux, le premier a toujours pour abscisse $\alpha = 1$ et la conductibilité est alors minimum.

Lorsqu'on utilise la soude comme base, l'abscisse du second point est, soit $\alpha = 1,5$, si les mesures sont faites immédiatement après chaque addition de soude dans la solution de bromure de plomb [courbe (3)], soit $\alpha = 2$, si la durée du vieillissement est importante [courbe (1)].

La courbe (2) correspond à une précipitation par la diéthylamine. On voit que malgré la durée déjà importante du vieillissement l'abscisse du deuxième point d'inflexion est toujours 1,5.

Le relation de P. DESCHAMPS (6) reliant l'indice de basicité d'un sel basique aux pentes t et t' des droites de conductibilité correspondant respectivement à la précipitation dudit sel et à la formation de l'hydroxyde, ne peut s'appliquer qu'à la courbe (1) puisqu'il n'y a pas formation de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ pour (2) et (3).

On doit avoir $2(t - t') = 1 + \frac{1}{x}$.

On voit sur la figure que $t = -t' = 0,5$ par conséquent on trouve bien $x = 1$.

Variation de la concentration de l'anion en fonction de α .

Les courbes de concentration du brome en solution ont la même forme que les courbes de conductibilité. L'existence du sel monobasique est confirmée. D'une part il y a bien un minimum de concentration pour $\alpha = 1$ et d'autre part la concentration (Br) minimum est pratiquement égale à θ , moitié de la concentration (Br) initiale. Nous avons tracé figure IX les courbes théoriques en trait plein et marqué sur la même figure les points expérimentaux. On voit que ces derniers sont extrêmement proches des droites théoriques alors que dans le cas des chlorures la courbe expérimentale était nettement au-dessus.

PbBrOH doit donc être moins soluble que PbClOH .

Au delà de $\alpha = 1$, les trois courbes montrent que le bromure monobasique est attaqué par un excès de base, soude ou diéthylamine.

Avec la soude, courbes (1) et (2), la concentration (Br) varie linéairement de θ à 2θ pour $1 < \alpha < 2$. La soude

transforme donc le bromure monobasique en hydroxyde sans qu'on puisse savoir s'il y a une formation intermédiaire des sels plus basiques. Mais la courbe (3) correspondant à l'action de la diéthylamine montre l'existence du bromure tribasique. En effet la concentration (Br) croît linéairement de θ à $1,5\theta$ pour $1 < \alpha < 1,5$ puis reste pratiquement égale à $1,5\theta$ pour les valeurs supérieures de α .

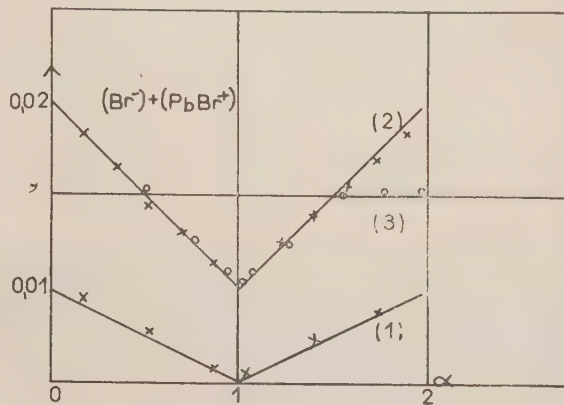


Fig. 9

NaOH — 55 jours (1) $\Theta = 5 \cdot 10^{-3}$ (2) $\Theta = 10^{-2}$
(3) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NH}$ — 22 j. $\Theta = 10^{-2}$.

Il est donc probable que dans le cas de la soude comme dans celui de la diéthylamine il y a formation successive de Br_2Pb , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ et $\text{Br}_2\text{Pb} \cdot 3\text{Pb}(\text{OH})_2$, ce dernier sel pouvant ensuite être transformé en hydroxyde si la base est forte et la durée du vieillissement suffisante.

Variation de l'activité de l'anion en fonction de α .

Nous avons mesuré l'activité $[\text{Br}^-]$ au moyen d'une électrode Ag/BrAg préparée de la même manière que l'électrode Ag/ClAg et étalonnée avec des solutions de concentrations connues de bromure de sodium.

Nous avons fait ces mesures dans le cas d'une solution de Br_2Pb 0,01 M, alcalinisée par la diéthylamine, le vieillissement ayant été de 22 jours.

Les résultats sont rapportés dans le tableau ci-joint, ΔE_{exp} représentant la différence entre les mesures des forces électromotrices de la pile $\text{AgBrAg} / \theta \text{Br}_2\text{Pb} + \alpha \theta (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{NH} / \text{électrode de référence au calomel}$ et de la pile constituée avec les mêmes électrodes et une solution de bromure de sodium 20 M.

Nous avons mis sur le même tableau les valeurs ΔE correspondant à cette même différence non plus mesurée mais calculée sans tenir compte de la formation possible d'ions complexes entre Pb^{++} et Br^- . Les valeurs calculées sont un peu différentes de celles établies dans le chapitre précédent, ΔE_L , pour le chlorure de plomb parce que la concentration θ étant deux fois plus élevée, les corrections d'activité sont plus importantes.

Si l'on représente graphiquement la variation de ΔE en fonction de α , on voit que l'écart entre les deux courbes, calculée et expérimentale, diminue à mesure que α augmente. Pour $\alpha = 1$, les deux courbes se rejoignent, l'activité des ions Br^- est alors minimum et égale à celle d'une solution de bromure de sodium 0,01 M. L'existence du bromure monobasique et sa grande insolubilité sont donc parfaitement confirmées. Nous n'avons pas effectué de mesures au delà de $\alpha = 1,2$ parce que l'électrode indicatrice d'ions Br^- ne fonctionnait plus bien en présence de l'excès de diéthylamine.

α	$\sqrt{\mu}$	$\log \frac{(f_{Br^-}) (1)}{(f_{Br^-})_{\alpha}}$ (1) BrNa 20M	$\log \frac{2}{2-\alpha}$	ΔE calc. mv	α	ΔE exp. mv
0	0,173	+ 0,0159	0	0,92	0	10,1
0,2	0,162	+ 0,0103	0,046	3,26	0,252	9,8
0,4	0,149	+ 0,0038	0,096	5,8	0,506	11,7
0,6	0,134	— 0,0037	0,154	8,7	0,76	14,3
0,8	0,118	— 0,0117	0,222	12,2	0,936	15,7
1	0,1	— 0,0207	0,301	16,25	1,012	15,7
1,1	0,105	— 0,0182	0,260	14	1,088	13,9
1,2	0,110	— 0,0157	0,222	12	1,164	9,9

De même que pour le chlorure de plomb la différence entre les courbes expérimentale et théorique au cours de la formation du bromure monobasique s'explique par la dissociation incomplète de Br_2Pb et la présence d'ions $PbBr^+$.

On peut calculer l'ordre de grandeur de la constante de dissociation de l'ion $PbBr^+$ soit :

$$K = \frac{[Pb^{++}][Br^-]}{[PbBr^+]} = \frac{(Pb^{++})(Br^-)}{(PbBr^+)} f_{Pb^{++}} \quad (1)$$

Ayant mesuré l'activité $[Br^-]$ en fonction de α on en déduit la concentration $(Br^-) = \frac{[Br^-]}{f_{Br^-}}$ et (Pb^{++}) et $(PbBr^+)$ sont alors déterminés au moyen des relations :

$$(Br^-) + (BrPb^+) = 0 (2 - \alpha) \quad (2)$$

$$(Pb^{++}) + (BrPb^+) = 0 (1 - \alpha) \quad (3)$$

La force ionique μ est calculée une première fois de façon approximative en annulant $(BrPb^+)$ dans les relations (2) et (3). On détermine ainsi les valeurs approchées de f_{Br^-} et (Br^-) ce qui permet de recalculer μ de façon plus exacte et par suite tous les éléments de la relation (1).

des mesures de $[Br^-]$ pour les valeurs de $\alpha > 0,4$, on trouve $K = 0,65 \cdot 10^{-2}$ (dernière ligne du tableau).

Il est probable que pour les faibles valeurs de α il faudrait tenir compte de l'hydrolyse et de la présence de molécules de $PbBr_2$, ces molécules se dissociant certainement dès que α augmente puisque la concentration du plomb en solution décroît linéairement de 10^{-2} à 0 lorsque α croît de 0 à 1.

La valeur moyenne de K est $0,6 \cdot 10^{-2}$, FROMHERZ et KUN HOU LIN (21) qui ont montré, au moyen de la spectroscopie, l'existence de l'ion complexe $PbBr^+$ trouvent $K = 0,071$ mais on peut remarquer que la valeur qu'ils obtiennent en employant la même méthode, pour la constante de dissociation de $PbCl^+$, est aussi un peu plus élevée que celle que l'on peut admettre d'après des travaux plus récents. (GARRELS et GUCKERS (19), NASANEN (22))

Produits de solubilité.

Soit $S_1 = [Pb^{++}] [Br^-] [OH^-]$ le produit de solubilité du sel monobasique.

$$S_1 = (Pb^{++}) (Br^-) [OH^-] f_{Pb^{++}} \cdot f_{Br^-}$$

Nous avons fait le calcul de S_1 d'après les diverses courbes de pH représentées figure VII.

α	$\log [Br^-]$	Valeurs approchées		$\sqrt{\mu}$	(Br^-)	$(PbBr^+)$	(Pb^{++})	$f_{Pb^{++}}$	K
		$\sqrt{\mu}$	(Br^-)						
0	2 0563	0,173	0,0139	0,149	0,0135	0,0065	0,0035	0,51	$0,372 \cdot 10^{-2}$
0,25	2 0613	0,158	0,0138	0,1328	0,0134	0,0041	0,0034	0,55	$0,61 \cdot 10^{-2}$
0,4	2 0443	0,149	0,0131	0,1274	0,0128	0,0032	0,0028	0,56	$0,63 \cdot 10^{-2}$
0,5	2 0303	0,141	0,0126	0,1232	0,0124	0,0026	0,0024	0,57	$0,65 \cdot 10^{-2}$
0,6	2 0153	0,134	0,0121	0,119	0,0119	0,0021	0,0019	0,58	$0,625 \cdot 10^{-2}$
0,7	2	0,127	0,0015	0,114	0,0114	0,0016	0,0014	0,595	$0,595 \cdot 10^{-2}$
0,8	3 9823	0,118	0,011	0,110	0,0109	0,0011	0,0009	0,605	$0,54 \cdot 10^{-2}$
0,9	3 9663	0,110	0,0105	0,105	0,01043	0,00057	0,00043	0,62	$0,49 \cdot 10^{-2}$
0	2 0923	0,173	0,0151	0,141	0,0146	0,0054	0,0046	0,525	$0,65 \cdot 10^{-2}$

La première valeur de K , pour $\alpha = 0$, est assez différente des suivantes, on voit d'ailleurs qu'il y a une anomalie au début de l'expérience puisque $[Br^-]_{\alpha=0}$ est inférieure à $[Br^-]_{\alpha=0,25}$ alors que pour $\alpha = 0,25$ il y a déjà du précipité formé, par conséquent moins de brome en solution.

Si l'on prend pour $[Br^-]_{\alpha=0}$ non plus la valeur mesurée directement mais celle obtenue par extra-polation, à partir

Les relations suivantes :

$$(Br^-) + (PbBr^+) = 0 (2 - \alpha)$$

$$(Pb^{++}) + (PbBr^+) = 0 (1 - \alpha)$$

$$K = \frac{[Pb^{++}][Br^-]}{[PbBr^+]} = 0,6 \cdot 10^{-2} \quad \text{ou} \quad \frac{(Pb^{++})(Br^-)}{(PbBr^+)} \neq 10^{-2}$$

permettent de déterminer (Br⁻) et (Pb⁺⁺) ainsi que (PbBr⁺). On peut ainsi calculer la force ionique de la solution et les coefficients d'activité f_{Pb} et f_{Br} . Si [Br⁻] a été mesuré directement, on calcule seulement (Pb⁺⁺) et $f_{Pb^{++}}$.

En présence d'un gros excès de sel neutre, cas de la courbe (4). BrNa 0,1 M et Br₂Pb 0,0056 M, on peut admettre, d'après la valeur de K, qu'il n'y a que des ions PbBr⁺ en solution, (Pb⁺⁺) devenant négligeable devant (PbBr⁺). Il est alors plus simple de calculer le produit de solubilité de PbBrOH par la relation suivante :

$$S_1 = K (PbBr^+) f_{Pb^{++}}^{bBr} [OH^-]$$

(PbBr⁺) étant égal à 0 (1 — α)

Tous les résultats que nous avons obtenus sont réunis dans le tableau suivant. Les valeurs de S₁ se rapportant aux diverses valeurs de α d'une même courbe sont toujours très voisines.

Par contre S₁ varie suivant les courbes considérées ce qui montre une fois de plus combien il est difficile d'obtenir l'équilibre entre la solution et le précipité.

La valeur moyenne de S₁ est 1.57.10⁻¹⁵.

Le bromure monobasique de plomb est donc moins soluble que le chlorure correspondant, c'est d'ailleurs ce qu'avaient fait prévoir les courbes de concentration et d'activité de l'anion.

et
$$\frac{S_H}{S_2} = \sqrt{\frac{[OH^-]}{[Br^-]}}$$

[Br⁻] étant toujours égal à α f_{Br}.

Courbes	α	[OH ⁻]	[Br ⁻]	√μ	$\frac{S_1}{S_2}$	$\frac{S_2}{S_H}$
(1)	α _{T1-2}	10 ^{-7,7}	5 . 10 ⁻³	0,071	10 ^{2,97}	
	1,25	10 ^{-7,56}	6,25.10 ⁻³	0,079	ou 4,68.10 ²	
(2)	α _{T1-2}	10 ^{-7,3}	10 ⁻²	0,1	10 ^{2,82}	
	1,25	10 ^{-7,2}	1,25.10 ⁻²	0,112	ou 4,18.10 ²	
	α _{T2-H}	10 ^{-4,86}	1,5 . 10 ⁻²	0,122		10 ^{4,475}
	1,75	10 ^{-4,75}	1,75.10 ⁻²	0,132		ou 29,9

Rapport des produits de solubilité des sels mono et tribasiques.
Rapport des produits de solubilité du sel tribasique et de l'hydroxyde.

Courbes	α	[OH ⁻] exp.	[Br ⁻] exp.	(Br ⁻) calc.	(Pb ⁺⁺) calc.	(PbBr ⁺) calc.	√μ	S ₁	S ₁ valeur moyenne
(1)	0,25	10 ^{-9,6}		0,0072	0,0022	0,00155	0,0972	2.28 . 10 ⁻¹⁵	2.32.10 ⁻¹⁵
	0,5	10 ^{-9,4}		0,0065	0,0015	0,001	0,0896	2.36 . 10 ⁻¹⁵	
(2)	0,25	10 ^{-10,1}		0,0132	0,0032	0,0033	0,128	1.61 . 10 ⁻¹⁵	1.77.10 ⁻¹⁵
	0,50	10 ^{-9,9}		0,0123	0,0023	0,0027	0,121	1,80 . 10 ⁻¹⁵	
	0,80	10 ^{-9,47}		0,01095	0,00095	0,00105	0,109	1,89 . 10 ⁻¹⁵	
(3)	0,25	10 ^{-10,25}	0,0115		0,0034		0,1328	1,24 . 10 ⁻¹⁵	1.23.10 ⁻¹⁵
	0,50	10 ^{-10,0}	0,0107		0,0024		0,1232	1,30 . 10 ⁻¹⁵	
	0,80	10 ^{-9,65}	0,00962		0,0009		0,110	1,19 . 10 ⁻¹⁵	
(4)	0,5	10 ^{-10,1}				0,0028	0,328	0,935.10 ⁻¹⁵	0.94.10 ⁻¹⁵
	0,8	10 ^{-9,7}				0,00112	0,324	0,94 . 10 ⁻¹⁵	

Produit de solubilité du bromure monobasique

$$S_1 = [Pb^{++}][Br^-][OH^-] = 0,6.10^{-2} [PbBr^+][OH^-]$$

Produits de solubilité du bromure tribasique PbBr₂, 3Pb (OH)₂ et de l'hydroxyde Pb (OH)₂.

Pour calculer le produit de solubilité S₂ du sel tribasique nous avons choisi les courbes qui correspondent au vieillissement le plus prolongé.

Les relations

$$S_2 = [Pb^{++}][Br^-]^2[OH^-]^2$$

et

$$S_1 = [Pb^{++}][Br^-][OH^-]$$

sont toutes les deux valables le long du palier de pH dû à la présence des deux phases solides sel mono et sel tri.

Le rapport $\frac{S_2}{S_1} = \frac{[OH^-]}{[Br^-]}$ se calcule simplement puisque [OH⁻] est donnée par les mesures de pH et (Br⁻) est très peu différent de α θ.

De même on peut calculer le rapport des produits de solubilité de l'hydroxyde Pb (OH)₂ et du sel tri d'après la courbe (2).

On a :
$$S_H = [Pb^{++}][OH^-]^2$$

Les résultats des rapports de produit de solubilité $\frac{S_1}{S_2}$ et $\frac{S_2}{S_H}$ sont groupés dans le même tableau.

On trouve $\frac{S_1}{S_2} = 10^{2,645}$ et $\frac{S_2}{S_H} = 10^{1,475}$

En prenant pour S₁ la valeur 1,57.10⁻¹⁵ on obtient S₂ = 3,55.10⁻¹⁸ et S_H = 2.10⁻¹⁹.

IV. — PERMANGANATE DE PLOMB

Un grand nombre de permanganates ont été préparés et étudiés par MOLES et CRESPI (23) en 1923 et par ELOVICH, ROGINSKII et SHMUK (24) en 1950, mais nous n'avons eu connaissance d'aucun travail sur les permanganates de plomb.

Préparation du permanganate de plomb.

Nous avons employé la méthode générale de préparation des permanganates c'est-à-dire l'action du chlorure corres-

pendant sur le permanganate d'argent. Ce dernier sel s'obtient facilement, très bien cristallisé, en utilisant le mode opératoire de MOLES et CRESPI.

Nous avons en premier lieu essayé d'attaquer les cristaux de permanganate d'argent par une solution de chlorure de plomb, en quantité correspondant à la relation :



Nous pensions pouvoir obtenir ainsi une solution de permanganate de plomb de concentration sensiblement égale à celle de la solution de chlorure, soit de l'ordre de 10^{-2} Moléculaire, si cette dernière était choisie proche de la saturation. Mais il n'est pas possible d'opérer ainsi car le précipité séparé n'est pas du chlorure d'argent pur et il reste encore des ions chlore en solution.

Nous avons donc été obligés de préparer d'abord une solution de permanganate d'argent environ 10^{-3} moléculaire. On y ajoute à froid et en agitant la quantité calculée de solution de chlorure de plomb et on sépare le précipité de chlorure d'argent qui est blanc à peine teinté et dont le poids correspond au poids calculé.

Nous avons vérifié aussi que les solutions obtenues correspondaient bien à du permanganate de plomb $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb}$, en mesurant les concentrations des deux ions MnO_4^- et Pb^{++} .

Ces solutions sont instables, il ne faut pas les préparer à l'avance. Les mesures faites après un vieillissement de longue durée comme pour les études précédentes ne donnent pas de bons résultats : les courbes obtenues sont bien moins régulières que lors des mesures immédiates. Les expériences ont été faites à la température ordinaire.

Variation du pH en fonction de α .

La figure X ci-jointe courbe (1) représente la variation du pH en fonction de α d'une solution de permanganate de plomb $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb}$ $1,07 \cdot 10^{-3}$ M, alcalinisée par la soude. Entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 1$, le pH reste voisin de 4,5, la solution est très tamponnée, on a un long palier presque horizontal montrant que tous les ions OH^- ajoutés servent à former le précipité. Vers $\alpha = 1,5$ il y a une très forte augmentation de pH et l'abscisse du point d'inflexion est imprécise.

Les mesures ont été faites trois minutes après chaque addition de soude, jusqu'à $\alpha = 1,35$ le pH paraissait très stable, mais aux environs du point d'inflexion les mesures sont certainement moins précises.

Variation de la conductibilité en fonction de α .

La conductibilité décroît rapidement jusqu'à $\alpha = 1,5$, à partir de cette valeur, elle augmente fortement. L'abscisse de point anguleux est facile à préciser puisque les pentes

des deux droites sont inversées. Cependant pour les solutions plus diluées le minimum de conductibilité est arrondi, figure X courbes (2) et (3).

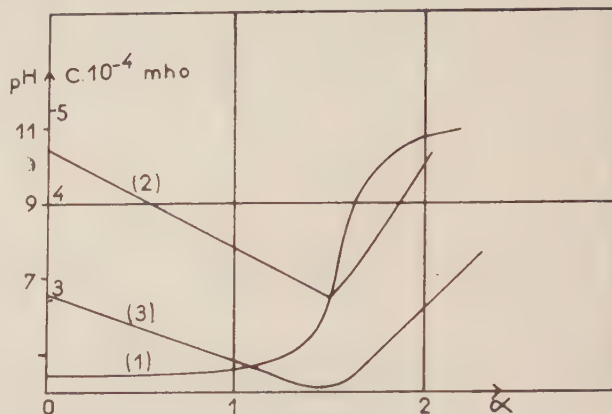


Fig. 10

(1) et (2) : $\Theta = 1,07 \cdot 10^{-3}$; (3) $\Theta = 0,69 \cdot 10^{-3}$.

Il semble bien que la valeur $\alpha = 1,5$ convienne pour abscisse des points singuliers des courbes de pH comme des courbes de conductibilité. On peut donc conclure à l'existence d'un sel tribasique $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb} \cdot 3\text{PbO}$.

La formation de ce sel est d'ailleurs bien confirmée par les trois constatations suivantes :

a) à partir de $\alpha = 1,5$ il n'y a pratiquement plus de plomb en solution.

b) pour $\alpha = 1,5$ la concentration des ions MnO_4^- n'est plus que les trois quarts de la concentration initiale.

c) d'après plusieurs analyses des précipités recueillis pour différentes valeurs de α comprises entre 0 et 1,5, le rapport moléculaire $\frac{\text{Pb}}{\text{Mn}}$ est toujours très voisin de 2,

ce qui correspond à la formule du permanganate tribasique.

Les concentrations (MnO_4^-) sont mesurées par colorimétrie en utilisant la longueur d'onde 530 m μ .

Les analyses de précipité sont faites en dissolvant le précipité par de l'acide nitrique et de l'eau oxygénée. On ajoute de l'acide sulfurique et évapore à sec au bain de sable, on reprend par l'eau et sépare le sulfate de plomb.

Le manganèse resté dans le filtrat est réoxydé à l'état de permanganate par action de périodate de sodium et on peut alors mesurer la concentration (MnO_4^-) au colorimètre.

Les résultats des analyses de précipité sont rapportés dans le tableau suivant :

α	pour 100 g de précipité séché à 100°		rapport moléculaire Pb Mn
	molécule gramme de Pb	molécule gramme de Mn	
0,263	0,356	0,183	1,94
0,5	0,343	0,169	2,03
0,66	0,346	0,174	1,98
0,79	0,354	0,173	2,05
1	0,356	0,168	2,12
1,32	0,350	0,17	2,06
1,5	0,353	0,171	2,06
calculé d'après le poids moléculaire de $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb} \cdot 3\text{PbO}$ soit 1115 g			
$0 < \alpha < 1,5$	$\frac{4 \times 100}{1115} = 0,359$	$\frac{2 \times 100}{1115} = 0,179$	2

Produit de solubilité :

Soit $S \approx [\text{MnO}_4^-]^{1/2} [\text{Pb}^{++}] [\text{OH}^-]^{3/2}$

le produit desolubilité du permanganate tribasique de plomb. On peut calculer S à partir de la courbe de pH de la figure X.

Remarquons tout de suite que, de même que pour les chlorure et bromure monobasiques, nous n'avons pas à tenir compte des ions complexes $(\text{PbOH})^+$ et $(\text{PbOH})_2^{++}$. Le pH du palier de précipitation du permanganate tribasique étant très acide, pH environ 4,5, la concentration des ions complexes est absolument négligeable devant celle des ions Pb^{++} .

On peut donc calculer $[\text{MnO}_4^-]$ et $[\text{Pb}^{++}]$ en appliquant les relations établies dans le premier chapitre, soit :

$$[\text{Pb}^{++}] = \theta \left(1 - \alpha \frac{x+1}{2x} \right) f_{\text{Pb}^{++}}$$

$$[\text{MnO}_4^-] = \frac{2}{\zeta} \theta \left(1 - \frac{\alpha}{2x} \right) f_{\text{MnO}_4^-}$$

x étant égal à 3 et ζ à 1.

$$\log S = \frac{1}{2} \log \left(2 - \frac{\alpha}{3} \right) + \log \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right) + \frac{3}{2} \log \theta + \frac{3}{2} \log (\text{OH}^-) + \frac{1}{2} \log f_{(\text{MnO}_4^-)} + \log f_{\text{Pb}^{++}}$$

μ étant la force ionique de la solution, on a :

$$\frac{1}{2} \log f_{(\text{MnO}_4^-)} + \log f_{\text{Pb}^{++}} = -2,25\sqrt{\mu}$$

Les résultats sont rapportés dans le tableau suivant :

α	$\frac{1}{2} \log \left(2 - \frac{\alpha}{3} \right)$	$\log \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \right)$	$\frac{3}{2} \log \theta$	$\log (\text{OH}^-)$	$\sqrt{\mu}$	$\log S$
0,1	0,147	— 0,031	— 4,455	— 9,53	$5,57 \cdot 10^{-2}$	— 18,8
0,5	0,132	— 0,176		— 9,50	$5,18 \cdot 10^{-2}$	— 18,9
0,9	0,115	— 0,4		— 9,40	$4,75 \cdot 10^{-2}$	— 18,9
1,25	0,1	— 0,778		— 9,10	$4,33 \cdot 10^{-2}$	— 18,9

$$S = 1,35 \cdot 10^{-19}$$

Le produit de solubilité du permanganate tribasique étant très faible et le pH de début de précipitation très acide, nous avons pensé qu'en alcalinisant un mélange de solution de permanganate de potassium et d'un sel soluble de plomb, le nitrate par exemple, le plomb précipiterait à l'état de permanganate tribasique plutôt qu'à l'état de nitrate basique ou d'hydroxyde. On sait en effet que la précipitation des nitrates basiques de plomb commence vers pH 5,65 [J. FAUCHERRE (25)].

Nous avons vérifié que le précipité obtenu dans ces conditions était bien exempt de nitrate à condition d'avoir un léger excès de permanganate en solution. Ceci nous a permis d'étudier la formation du permanganate tribasique en milieu plus concentré et d'autre part nous avons pu faire varier le rapport R entre les concentrations des ions MnO_4^- et Pb^{++} , ce qui est intéressant pour mettre mieux en relief la variation de la concentration de l'anion au cours de la formation du sel basique.

Nous choisissons d'abord pour R la valeur 2. On est ainsi ramené au cas d'une solution de permanganate de plomb mais en présence de nitrate de potassium. On retrouve

les mêmes résultats, figure XI, que dans la première partie de ce chapitre :

a) les mesures immédiates sont meilleures que celles faites après vieillissement;

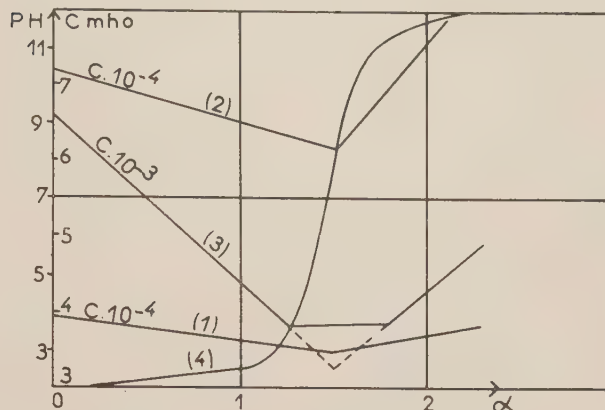


Fig 11.

R = 2 (1) $\theta = 5 \cdot 10^{-4}$ (2) $\theta = 10^{-3}$
(3) $\theta = 1,2 \cdot 10^{-2}$ — 7 jours (4) $\theta = 1,2 \cdot 10^{-2}$ — 2 jours.

b) les courbes de pH et conductibilité ont un point singulier pour une abscisse voisine de $\alpha = 1,5$ ceci quelle que soit la concentration initiale θ . θ représente toujours la concentration moléculaire en plomb, ici en $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, et α l'équivalent de soude, par rapport au plomb, ajouté à une époque donnée du titrage. Les courbes de conductibilité sont plus précises que celles de pH, le saut de pH étant toujours très important, par exemple environ 7 unités entre les abscisses $\alpha = 1,3$ et $\alpha = 1,7$ pour $\theta = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;

c) la concentration (MnO_4^-) est approximativement égale pour $\alpha = 1,5$ aux trois quarts de la concentration initiale.

Nous avons donc pensé qu'en mettant quatre fois moins de permanganate de potassium pour une même concentration initiale θ , soit $R = \frac{1}{2}$, la précipitation du plomb à l'état de permanganate tribasique serait encore totale mais alors tout le manganèse serait aussi dans le précipité, c'est-à-dire que pour $\alpha = 1,5$ la solution devrait être décolorée.

Les courbes de conductibilité correspondant à $R = \frac{1}{2}$, figure XII, courbes (1) et (2), ont bien un point anguleux très net pour $\alpha = 1,5$ et la solution est alors très peu colorée. Nous avons d'ailleurs représenté sur la même figure courbe (1') la variation de (MnO_4^-) au cours de l'alcalinisation pour $\theta = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

On voit bien la décroissance linéaire de (MnO_4^-) entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 1,5$, les points étant assez proches de la droite théorique.

De même, pour des valeurs de R comprises entre $\frac{1}{2}$ et 2

l'abscisse du point singulier est toujours $\alpha=1,5$, figure XII, courbe (3).

Si R est inférieur à $\frac{1}{2}$, il n'y a plus suffisamment de manganèse en solution pour que tout le plomb puisse précipiter

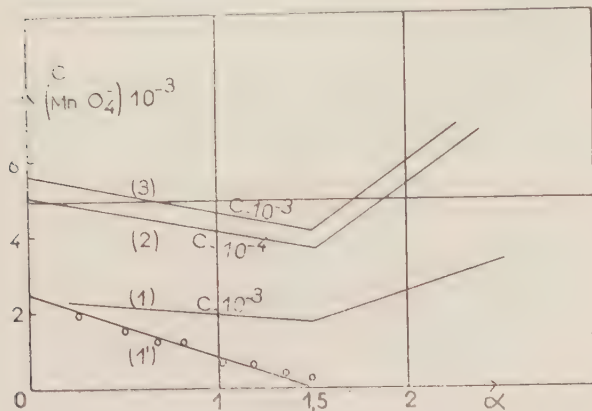


Fig. 12.

$$R = \frac{1}{2} \quad (1) \text{ et } (1') \quad \Theta = 5 \cdot 10^{-3} \quad (2) \quad \Theta = 10^{-3}$$

$$R = 1 \quad (3) \quad \Theta = 10^{-2}.$$

à l'état de permanganate tribasique. On pouvait donc se demander si les courbes du pH ou de la conductibilité permettraient de voir la fin de la précipitation de $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb}$, 3PbO .

Elles ne le permettent pas, on ne voit nettement, figure XIII, courbes (1) et (2), qu'un point singulier correspondant toujours à $\alpha = 1,5$. Le précipité serait donc un mélange de sels tribasiques, permanganate et nitrate l'existence de ce dernier est assez contestée, BYE (29), HEUBEL (30), PAULEY et TESTERMANN (31) trouvent un nitrate pentabasique au lieu du tribasique signalé par BERTON (32). D'après le travail de J. FAUCHERRE (25), il semble que ces deux sels doivent exister mais l'on

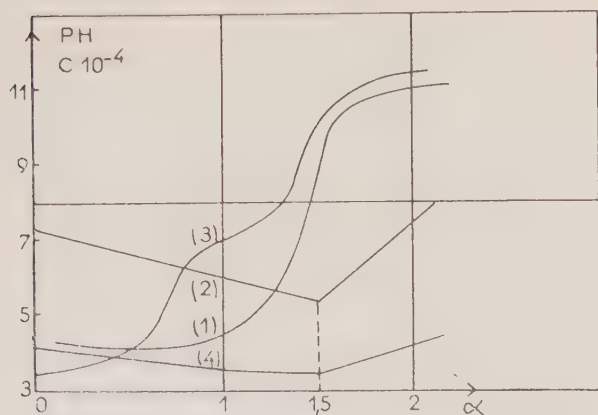


Fig. 13.

$$R = \frac{1}{3} \quad \Theta = 1,5 \cdot 10^{-3} \quad \left\{ \begin{array}{l} (1) \text{ et } (2) \quad 0 \% \text{ d'acétone} \\ (3) \text{ et } (4) \quad 20 \% \text{ d'acétone.} \end{array} \right.$$

pourrait obtenir l'un ou l'autre suivant les conditions de concentration en ions NO_3^- et de durée de vieillissement.

Nous avons alors opéré en présence d'acétone.

P. DESCHAMPS (30) a montré l'intérêt de l'emploi d'acétone pour le titrage potentiométrique par le nitrate d'argent des mélanges chlorure — bromure.

D'un autre côté, HEIN et HOLZAPFEL (31) signalent que le permanganate basique de bismuth est plus insoluble en milieu acétone que dans l'eau.

Les résultats ont été satisfaisants (fig. XIII et XIV).

Les courbes de conductibilité présentent nettement deux points anguleux. L'abscisse du premier marque la fin de la précipitation du manganèse à l'état de $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb}$, 3PbO , elle dépend de R . L'abscisse du deuxième correspond toujours à $\alpha = 1,5$, elle ne dépend donc pas de R et elle marque la fin de la précipitation du plomb.

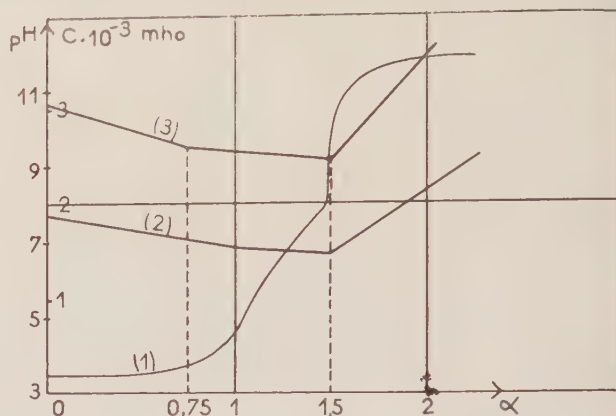


Fig. 14.

$$(1) \text{ et } (2) \quad R = \frac{1}{3} \quad \Theta = 6,25 \cdot 10^{-3} \quad 16,67 \% \text{ d'acétone}$$

$$(3) \quad R = \frac{1}{4} \quad \Theta = 10^{-2} \quad 10 \% \text{ d'acétone.}$$

On peut calculer l'abscisse du premier point en fonction de R .

D'après les définitions, on peut écrire :

$$(\text{Pb}^{++})_{\text{initial}} = 0$$

$$(\text{MnO}_4^-)_{\text{initial}} = R\theta$$

Si le manganèse précipite totalement à l'état de $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb}$, 3PbO la quantité de ce sel sera $\frac{R\theta}{2}$, elle correspond à la précipitation de $\frac{R\theta}{2} \times 4 = 2R\theta$ molécule de plomb.

Donc l'abscisse α_1 du premier point doit être :

$$\alpha_1 = 1,5 \times \frac{2R\theta}{\theta} = 3R$$

$$\text{soit pour } R = \frac{1}{3} \quad \alpha_1 = 1$$

$$\text{et pour } R = \frac{1}{4} \quad \alpha_1 = 0,75$$

Ces valeurs de α_1 correspondent précisément aux abscisses des premiers points anguleux des courbes de conductibilité alors que sans acétone seul le point d'abscisse $\alpha = 1,5$ était apparent.

Les courbes de pH, figures XIII et XIV, ont aussi deux

points d'inflexion séparés par un palier ascendant au lieu

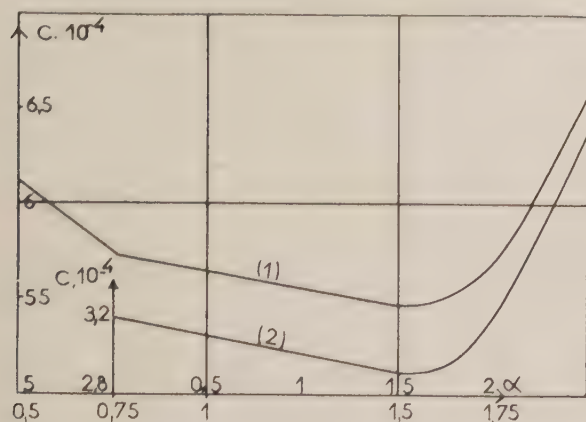


Fig. 15.

- (1) $R = \frac{1}{4} - \ominus = 2 \cdot 10^{-3}$ } 20 % d'acétone.
 (2) $R = 0 - \ominus = 1 \cdot 10^{-3}$ }

du saut unique de pH correspondant aux expériences sans acétone.

Pour $0 < \alpha < 3R$, on a donc bien précipitation du manganèse à l'état de $(MnO_4)_2 Pb$, $3PbO$, ensuite pour $3R < \alpha < 1,5$ le plomb restant en solution précipite à l'état de nitrate tribasique. Nous avons donc pu comparer la partie d'une courbe de conductibilité, au delà de $\alpha = 3R$ à une courbe représentant la variation de la conductibilité d'une solution de nitrate de plomb alcalinisée par la soude.

Nous avons choisi la courbe (1), figure XV, dont le minimum de conductibilité pour $\alpha = 1,5$ est assez arrondi, ce qui pourrait indiquer la formation d'un sel plus basique ou d'hydroxyde de plomb au dépens soit du permanganate tribasique soit du nitrate.

A partir de $\alpha = 3R$, la courbe (1) représente la variation de conductibilité d'une solution $(NO_3)_2 Pb \ 10^{-3} M$, $NO_3 K \ 0,5 \cdot 10^{-3} M$, $NO_3 Na \ 0,5 \cdot 10^{-3} M$, en présence du précipité de permanganate tribasique et en milieu eau — 20 % acétone. La courbe (2), tracée au-dessous, avec l'échelle de α correspondante, représente la variation de conductibilité d'une solution $(NO_3)_2 Pb \ 10^{-3} M$ avec la même proportion d'acétone.

Les deux courbes sont tout à fait semblables, c'est donc le nitrate tribasique, plutôt que le permanganate, qui est instable en présence d'un excès de soude.

SECONDE PARTIE

I. Nous étudions dans cette deuxième partie la formation de sels basiques insolubles à partir de sels neutres eux-mêmes insolubles.

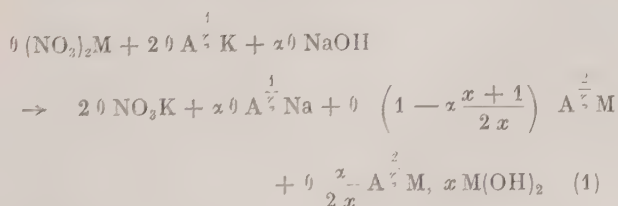
Nous montrerons d'abord que l'on peut facilement étendre à ce cas, la théorie de la précipitation des sels basiques de M. GELOSO et P. DESCHAMPS (1), bien que l'on soit obligé de modifier le mode opératoire puisque l'on ne peut plus préparer de solution suffisamment concentrée du sel neutre $A^{\frac{2}{x}} M$. On étudie alors l'action de la base sur un mélange

formé de deux solutions, l'une du sel alcalin $A^{\frac{2}{x}} K$, l'autre d'un sel soluble du métal, généralement le nitrate ou l'acétate.

Nous conservons les notations de la première partie, θ représente toujours la concentration moléculaire du sel soluble du métal soit $(NO_3)_2 M$ par exemple. La concentration du sel de potassium $A^{\frac{2}{x}} K$ est choisie de façon que tout le métal soit précipité soit $(K^+) \geq 2\theta$.

On a donc une suspension du sel insoluble $A^{\frac{2}{x}} M$ dans du nitrate de potassium soit seul si $(K^+) = 2\theta$, soit en présence d'un excès de sel $A^{\frac{2}{x}} K$ si $(K^+) > 2\theta$.

La réaction de formation du sel basique d'indice de basicité x est la suivante :



nous avons supposé pour simplifier $(K^+) = 2\theta$.

On voit que pour $\alpha < \frac{2x}{x+1}$ il y a deux phases solides en présence: le sel neutre et le sel basique d'indice x . A partir de $\alpha = \frac{2x}{x+1}$ il n'y a plus de sel neutre.

Variation du pH en fonction de α

Soient S_a et S_b les produits de solubilité des sels $A^{\frac{2}{\zeta}}M$ et $A^{\frac{2}{\zeta}}M, x M (OH)_2$

$$S_a = [M^{++}] [A^{\zeta-}]^{\frac{2}{\zeta}} \quad (2)$$

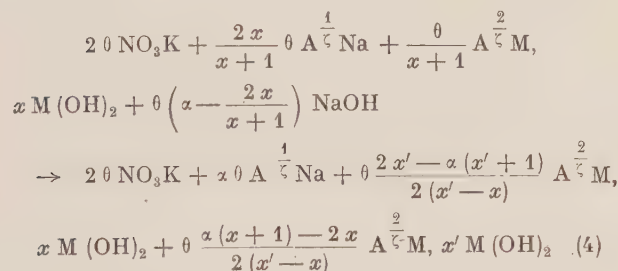
$$S_b = [M^{++}] [A^{\zeta-}]^{\frac{2}{\zeta(x+1)}} [OH^-]^{\frac{2x}{x+1}} \quad (3)$$

la relation (2) étant valable pour $0 \leq \alpha \leq \frac{2x}{x+1}$

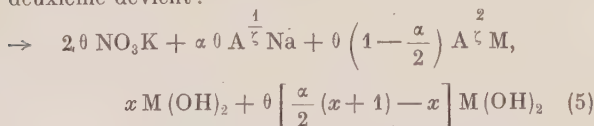
Les premières additions de soude font augmenter rapidement le pH jusqu'à ce qu'il ait atteint une valeur de transition, pH_T , suffisante pour que la relation (3) soit aussi satisfaite. A partir de cette valeur, les ions OH^- introduits servent en majeure partie à la transformation du sel neutre en sel basique, on a donc un palier presque horizontal de pH tant que les deux sels sont en présence. A partir de $\alpha = \frac{2x}{x+1}$ il n'y a plus de sel neutre, il se produit pour cette valeur de α une brusque augmentation du pH due à l'apport d'ions OH^- libres.

Le pH croît alors jusqu'à ce que soit atteinte une deuxième valeur de transition, $pH_{T'}$, correspondant à la formation d'un second sel plus basique ou d'hydroxyde.

Soit x' l'indice de basicité de ce deuxième sel, on peut écrire, à partir de $\alpha = \frac{2x}{x+1}$, la réaction suivante:



L'hydroxyde $M(OH)_2$ peut être considéré comme un cas particulier de sel basique d'indice $x' = \infty$. Le premier terme de la relation précédente n'est pas changé, le deuxième devient:



La précipitation du deuxième sel basique est terminée pour $\alpha = \frac{2x'}{x'+1}$ (pour l'hydroxyde $\alpha = 2$). En faisant le même raisonnement que plus haut, on voit que le pH doit rester très voisin de $pH_{T'}$, jusqu'à $\alpha = \frac{2x'}{x'+1}$ et augmenter brusquement à partir de cette valeur.

Les abscisses α_i des points d'inflexion de la courbe de pH en fonction de α permettent, comme dans la première partie, de déterminer les indices de basicité x_i des sels basiques formés: $x_i = \frac{\alpha_i}{2-\alpha_i}$.

Variation de $(A^{\zeta-})$ en fonction de α .

a) $(K^+) = 2\theta$.

La valeur initiale de $(A^{\zeta-})$ est très faible, elle correspond à la solubilité du sel neutre $A^{\frac{2}{\zeta}}M$ dans une solution de nitrate de potassium 2 θ M.

Pour $0 < \alpha < 2$, on voit, d'après les relations (1), (4) et (5) que:

$(A^{\zeta-}) = \frac{\alpha\theta}{\zeta} + \text{termes dépendant des solubilités des sels neutre et basique.}$

Le premier terme importe seul à cause de la très grande insolubilité des sels étudiés. La variation de $(A^{\zeta-})$ en fonction de α est linéaire et indépendante de x .

Les mesures de $(A^{\zeta-})$ au cours de l'alkalinisation ne renseignent donc pas en général sur x à moins que le dernier sel basique formé ne soit très stable même en présence d'un excès de base.

Dans ce cas en effet, à partir de $\alpha = \frac{2x_d}{x_d+1}$, x_d étant l'indice de basicité de ce dernier sel, $(A^{\zeta-})$ reste constant et égal à $\frac{\theta}{\zeta} \frac{2x_d}{x_d+1}$.

b) $(K^+) > 2\theta$.

Il suffit d'ajouter la quantité constante

$$[(K^+) - 2\theta] \frac{1}{\zeta} \text{ à } \frac{\alpha\theta}{\zeta}$$

pour obtenir $(A^{\zeta-})$. Cela revient à augmenter de la valeur

$$[(K^+) - 2\theta] \frac{1}{\zeta}$$

l'ordonnée à l'origine de la droite $(A^{\zeta-})$ fonction de α .

Calcul du produit de solubilité du sel basique d'indice x

Divisons membre à membre les relations (2) et (3):

$$\left(\frac{S_b}{S_a} \right)^{\frac{x+1}{2x}} = \frac{[OH^-]}{[A^{\zeta-}]^{\frac{1}{\zeta}}} \quad (6)$$

Connaissant S_a on peut facilement déduire S_b : $[OH^-]$ est déterminé expérimentalement et $[A^{\zeta-}]$ peut être calculé d'après la relation:

$$(A^{\zeta-}) = \frac{\alpha\theta}{\zeta} + [(K^+) - 2\theta] \frac{1}{\zeta} \quad (7)$$

Nous montrerons dans l'étude des chromates de plomb que les concentrations en ions CrO_4^{2-} calculées d'après la relation (7) et mesurées expérimentalement sont très voisines.

La relation (6) n'est valable que lorsque les deux sels, neutre et basique, sont en présence c'est-à-dire à partir de la valeur de α correspondant à pH_T , soit α_T , jusqu'à $\alpha = \frac{2x}{x+1}$.

Pour $\alpha_T < \alpha < \frac{2x}{x+1}$, on peut écrire d'après la relation (6);

$$pH - \frac{1}{\zeta} \log [A^{\zeta-}] = \text{constante} \quad (8)$$

soit si $(K^+) = 2\theta$ et pour une valeur donnée de θ :

$$pH - \frac{1}{\zeta} \log \alpha = \text{constante} \quad (9)$$

Le pH, au cours de la transformation du sel neutre en sel basique est alors une fonction linéaire de $\log \alpha$, la pente de la droite $\text{pH} = f(\log \alpha)$ étant égale à $\frac{1}{\zeta}$ (*).

De même on peut calculer la variation ΔpH pour une variation donnée de α .

Supposons par exemple: $\alpha = 0,25$ et $\Delta \alpha = 0,50$ on trouve:

$$\Delta \text{pH} = \frac{1}{\zeta} [\log(\alpha + \Delta \alpha) - \log \alpha] = \frac{0,48}{\zeta}$$

Le palier de pH n'est que très légèrement ascendant puisque pour α croissant de 0,25 à 0,75 l'élévation de pH est de $\frac{0,48}{\zeta}$ unité.

Lorsque $(K^+) > 2\theta$, la relation (8) permet aussi de calculer approximativement l'influence de la concentration

initiale de l'excès de sel $A^{\zeta-}K$ sur la valeur pH_T du pH de transition. En effet, la solubilité du sel neutre étant négligeable, on a:

$$(A^{\zeta-})_{\alpha=\alpha_T} = [(K^+) - 2\theta] \frac{1}{\zeta}$$

Si dans deux expériences différentes, les concentrations de l'anion pour $\alpha = \alpha_T$ (ou plus simplement pour $\alpha = 0$) sont dans un rapport que nous désignons par n , on établit facilement la relation suivante:

$$\Delta \text{pH}_T = \frac{1}{\zeta} \log n.$$

Le pH de transformation du sel neutre en sel basique s'élève d'une unité si par exemple on considère un anion monovalent, $\zeta = 1$, et une valeur de n égale à 10. En réalité, il faut alors tenir compte des différences de force ionique, la relation exacte est:

$$\Delta \text{pH}_T = \frac{1}{\zeta} \log n + \frac{1}{\zeta} \log \frac{f_1}{f_2}$$

f_1 et f_2 , coefficients d'activité des ions $A^{\zeta-}$ dans les expériences 1 et 2, ne sont pas égaux en général. Si $f_1 < f_2$, ΔpH_T doit avoir une valeur légèrement inférieure à $\frac{1}{\zeta} \log n$.

On voit que la présence d'un gros excès de sel $A^{\zeta-}K$ fait croître la valeur de pH_T . La quantité de base nécessaire pour que le pH s'élève à partir de sa valeur initiale jusqu'à pH_T , peut ne plus être négligeable en particulier si θ est faible. Il y a lieu d'en tenir compte lorsqu'on veut calculer l'indice

(*) En réalité nous aurions dû écrire:

$$\text{pH} - \frac{1}{\zeta} \log \alpha$$

$$= \text{pK}_s + \frac{x+1}{2x} (\log S_b - \log S_n) + \frac{1}{\zeta} \log \frac{\theta}{\zeta} + \frac{1}{\zeta} \log f_{A^{\zeta-}} -$$

Le terme 1 est constant pour une valeur donnée de θ , alors que le coefficient d'activité $f_{A^{\zeta-}}$ varie en fonction de α . Cependant le terme 2 est généralement négligeable devant la valeur du terme constant ce qui rend valable la relation (9).

Nous donnons un exemple numérique pour fixer les idées:

$$\zeta = 2 \quad x = 1 \quad \theta = 2 \cdot 10^{-3} \\ \log S_b - \log S_n \approx -3 \quad \text{et} \quad f_{A^{\zeta-}} \approx 0,7.$$

Le terme 2 est de l'ordre de $-0,08$ ce qui est négligeable devant le terme 1 qui vaut environ 9,5.

de basicité du sel d'après l'abscisse α_x du point d'inflexion. On a dans ce cas:

$$x = \frac{\alpha_x - \alpha_T}{2 - (\alpha_x - \alpha_T)}$$

Calcul du produit de solubilité du sel basique d'indice x' .

Nous avons vu qu'il pouvait se former un deuxième sel basique d'indice $x' > x$ pour

$$\frac{2x}{x+1} < \alpha < \frac{2x'}{x'+1}$$

Soit S_b' le produit de solubilité:

$$S_b' = [A^{\zeta-}]^{\frac{2}{\zeta(x'+1)}} [M^{++}] [OH^-]^{\frac{2x'}{x'+1}} \quad (10)$$

Les relations (3) et (10) des produits de solubilité des deux sels basiques doivent être vérifiées simultanément dans l'intervalle $\frac{2x}{x+1} < \alpha < \frac{2x'}{x'+1}$. Divisons les membre à membre:

$$\left(\frac{S_b'}{S_b} \right)^{\frac{(x'+1)(x+1)}{2(x'-x)}} = \frac{[OH^-]}{[A^{\zeta-}]^{\frac{1}{\zeta}}} \quad (11)$$

S_b' peut donc être calculé à partir de S_b , (OH^-) étant déterminée expérimentalement et $(A^{\zeta-})$ donnée en fonction de α par la relation (7).

La relation (11) permet aussi de calculer la différence de pH entre les extrémités du palier de transformation des deux sels basiques:

$$\Delta \text{pH} = \frac{1}{\zeta} \log \frac{\frac{2x'}{x'+1}}{\frac{2x}{x+1}} = \frac{1}{\zeta} \log \frac{x'(x+1)}{x(x'+1)}$$

Supposons par exemple $x = 1$ et $x' = 3$.

$$\Delta \text{pH} = \frac{1}{\zeta} \log \frac{6}{4} = \frac{0,176}{\zeta} \text{ unité pH}$$

Nous trouvons donc de nouveau un palier presque horizontal de pH. On peut aussi calculer approximativement la variation de pH_T , en fonction des concentrations initiales en plomb et potassium.

Pour $\alpha = \frac{2x}{x+1}$, on a:

$$(A^{\zeta-}) \neq [(K^+) - 2\theta] \frac{1}{\zeta} + \frac{2x}{x+1} \frac{\theta}{\zeta} = \frac{1}{\zeta} \left[(K^+) - \frac{2\theta}{x+1} \right]$$

D'après la relation (11) on peut écrire:

$$\text{pH}_T - \frac{1}{\zeta} \log \frac{1}{\zeta} \left[(K^+) - \frac{2\theta}{x+1} \right] = \text{constante} \quad (12)$$

Nous remarquons que pH_T dépend toujours de θ alors que pH_T n'en dépendait pas si l'on choisissait $(K^+) = 2\theta$. Remplaçons (K^+) par 2θ dans la relation (12)

$$\text{pH}_T - \frac{1}{\zeta} \log \frac{2x}{x+1} \frac{\theta}{\zeta} = \text{constante.}$$

ou $\text{pH}_T - \frac{1}{\zeta} \log \theta = \text{constante.}$

Supposons $\theta_1 = N \theta_2$

$$pH_{T_1} - pH_{T_2} = \frac{1}{\zeta} \log N$$

La valeur de pH_{T_1} est donc augmentée soit par l'excès de sel $A^{\zeta-} K$ soit par les fortes concentrations initiales du métal M.

Conductibilité.

Les réactions de formation des sels basiques (1) et (4) ou de l'hydroxyde (5) montrent que la variation de la conductibilité en fonction de α est due principalement à l'augmentation de concentration des ions $A^{\zeta-}$ et Na^+ .

A partir de la valeur de α où ($A^{\zeta-}$) reste constante, soit parce que tous les ions $A^{\zeta-}$ introduits sont passés en solution soit parce que le dernier sel basique formé est stable en présence d'un excès de base, l'augmentation de conductibilité de la solution est due à l'addition de base libre. La conductibilité croît alors plus rapidement puisque les ions OH^- sont plus mobiles que les ions $CrO_4 =$. Soient t et t' les pentes des deux droites correspondant respectivement à la formation de sels basiques et à l'addition de base libre, t , t' , et $t' - t$ sont positifs. Nous avons supposé l'emploi d'une base forte, si on utilise une base dont le degré de dissociation est plus faible, t et t' seront toujours positifs mais on pourra avoir $t' < t$.

On peut donc concevoir le cas $t' = t$ où la courbe de conductibilité ne présenterait pas de points anguleux indiquant la fin de la précipitation du dernier sel basique ou de l'hydroxyde. Ceci montre bien l'utilité du recouplement des résultats par plusieurs méthodes.

II. — CHROMATE DE PLOMB

Les chromates basiques de plomb ont été étudiés par de nombreux auteurs. Tous signalent l'existence du chromate monobasique CrO_4Pb , PbO mais ne sont plus d'accord sur les autres combinaisons possibles. Ainsi L. CLOUTIER (10) trouve le sel dibasique CrO_4Pb , $2PbO$, H. GUITER (32) les sels CrO_4Pb , $1,66$, PbO et CrO_4Pb , $3PbO$ par contre WAGNER et SCHIRMER (33) constatent seulement l'existence du sel monobasique.

En utilisant la méthode que nous venons d'indiquer, nous avons essayé de déterminer le domaine d'existence du chromate monobasique et de vérifier éventuellement l'existence de chromates plus basiques.

Nous avons vu que lorsqu'on augmentait l'alcalinité d'une solution de nitrate ou acétate de potassium contenant en suspension un sel neutre insoluble de plomb, il se formait généralement un mélange de deux phases solides, soit sel neutre et sel basique, soit deux sels basiques ou sel basique et hydroxyde de plomb. L'équilibre entre les deux phases solides et la solution s'établit très lentement, aussi les diverses mesures, pH, conductibilité, concentration de l'anion, ont-elles été faites après avoir laissé vieillir les solutions de 12 à 40 jours.

A cet effet, on prépare une série de flacons contenant chacun un volume égal de solution de teneur constante en chromate de potassium et variable en base. On ajoute alors dans tous les flacons une quantité constante d'un sel soluble de plomb, le nitrate ou l'acétate. Ainsi les concentrations θ et (K^+) sont respectivement égales dans tous les flacons d'une même série, chaque flacon correspondant seulement à une valeur différente de α .

Variation du pH en fonction de α .

Les premières additions de base, $\alpha < 0,1$ font croître rapidement le pH jusque vers 9.

On observe ensuite un palier très légèrement ascendant qui se termine pour $\alpha = 1$, par une brusque élévation du pH. Les courbes qui ont toutes la même allure ne présentent pas d'autres accidents quelles que soient la valeur de θ et la base employée: soude ou diéthylamine.

L'abscisse $\alpha = 1$ correspond à un sel monobasique: $\alpha = \frac{\alpha}{2 - \alpha} = 1$ et il n'y a pas d'indice de formation d'un sel plus basique ou d'hydroxyde.

Lorsque $(K^+) = 2 \theta$, le pH du début de formation du chromate monobasique, pH_T , (voisin de 9), varie peu en fonction de θ , ce qui est conforme à la théorie établie. [fig. I et II (1) et (2)].

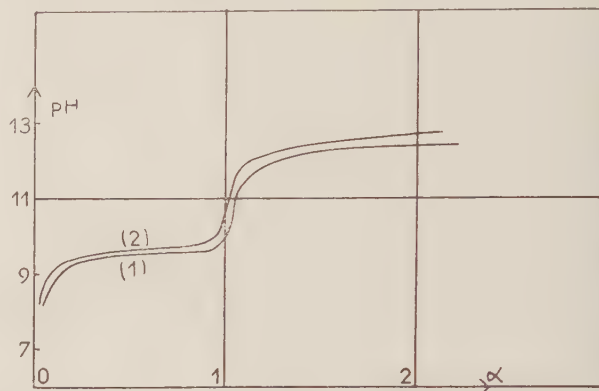


Fig. 1.

(1): $\theta = 0,023$ } $(K^+) = 2 \theta - NaOH$
(2): $\theta = 0,05$

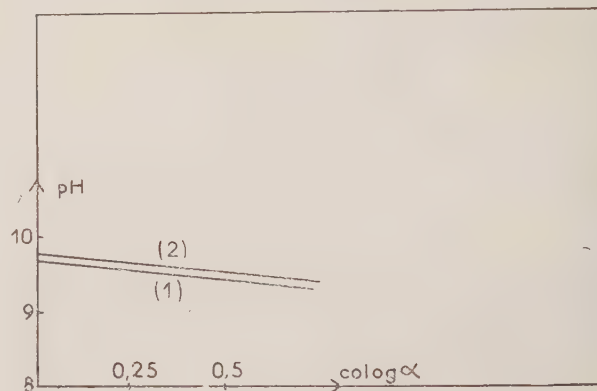


Fig. 1 bis.

Lorsque $(K^+) > 2 \theta$, la hauteur du palier de pH augmente (fig. II) et l'on voit sur la courbe (4) où l'excès de chromate de potassium est important, que le point singulier a son abscisse nettement décalée par rapport à $\alpha = 1$.

Pour la courbe (3) il n'en est pas de même, car d'une part l'excès de chromate est environ onze fois plus faible et d'autre part la concentration θ étant plus grande, il en est de même de la concentration $\alpha \theta$ de la base ajoutée ce qui permet d'atteindre le pH de transition pour une faible valeur de α_T .

On peut vérifier si la valeur expérimentale de ΔpH_T est en bon accord avec la valeur prévue dans le premier chapitre.

Les courbes (fig. III) correspondent à deux expériences faites exactement dans les mêmes conditions, θ étant égal

dans les deux cas mais la concentration initiale de l'anion $\text{CrO}_4^{=}$ variant dans le rapport de 1 à 9.

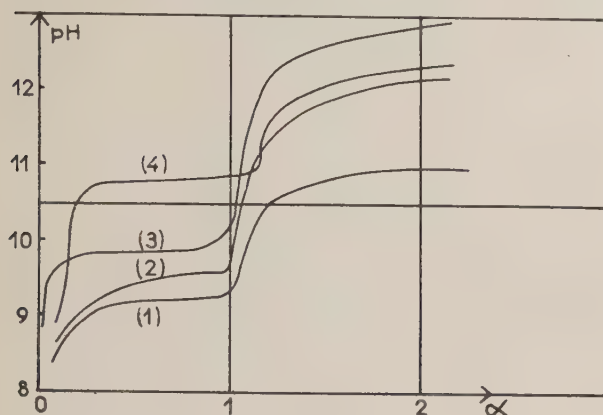


Fig. 2.

- (1) : $\ominus = 0,005$ — $(\text{K}^+) = 2 \ominus - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$
 (2) : $\ominus = 0,0114$ — $(\text{K}^+) = 2 \ominus - \text{NaOH}$
 (3) : $\ominus = 0,025$ — $(\text{K}^+) = 2 \ominus + 0,016$ } NaOH
 (4) : $\ominus = 0,01$ — $(\text{K}^+) = 2 \ominus + 0,18$ }

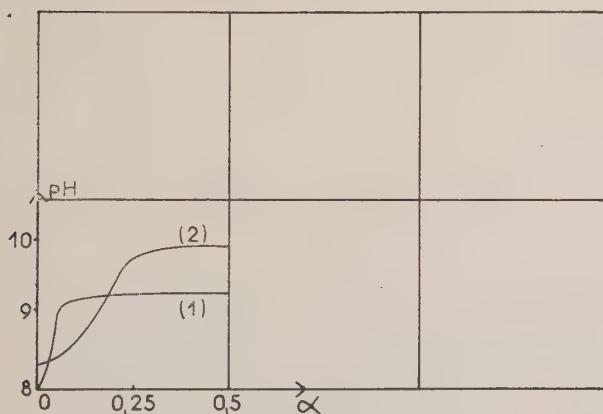


Fig. 3.

- $\ominus = 0,005 - \text{NaOH}$ { (1) : $(\text{K}^+) = 2 \ominus + 0,01$
 (2) : $(\text{K}^+) = 2 \ominus + 0,09$.

On trouve $\Delta \text{pH}_T = 9,75 - 9,20 = 0,55$ unité pH alors que la valeur calculée d'après la formule $\Delta \text{pH}_T = \frac{1}{\zeta} \log n$ est : $\frac{1}{2} \log 9 = 0,48$ unité pH.

D'autre part, le calcul montre que la différence de pH le long du palier doit être de $\frac{0,476}{\zeta}$ soit 0,238 unité pH entre $\alpha = 0,25$ et $\alpha = 0,75$.

Le tableau suivant donne les résultats expérimentaux, on voit que dans l'ensemble ils sont assez proches de la valeur prévue.

	$\text{pH}_{\alpha=0,75}$	$\text{pH}_{\alpha=0,25}$	ΔpH
Fig. I { (1)	9,55	9,35	0,20
(2)	9,75	9,45	0,30
Fig. II { (1)	9,20	9	0,20
(2)	9,50	9,05	0,45

Nous avons vérifié aussi que le pH est bien une fonction linéaire de $\log \alpha$ au cours de la transformation du sel neutre CrO_4Pb en sel basique CrO_4Pb , PbO . La pente des droites $\text{pH} = f(\log \alpha)$, fig. I bis, est très voisine de $-\frac{1}{2}$.

Variation de la conductibilité en fonction de α .

Les mesures de conductibilité confirment les résultats déjà obtenus par potentiométrie.

En effet, toutes les courbes représentant la variation de la conductibilité en fonction de α consistent en deux droites se coupant en un point d'abscisse $\alpha = 1$ (fig. IV).

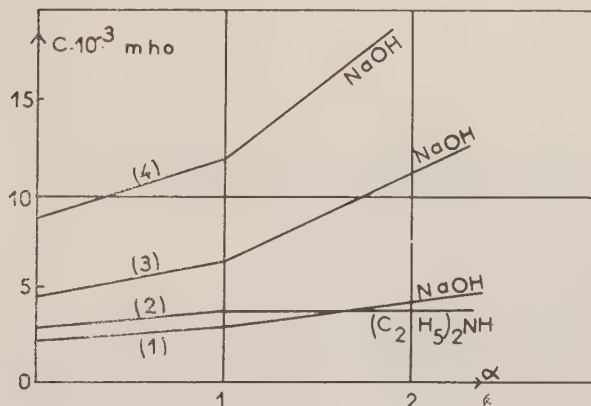


Fig. 4.

- $(\text{K}^+) = 2 \ominus$ { (1) et (2) : $\ominus = 0,0114$
 (3) : $\ominus = 0,023$ (4) $\ominus = 0,05$.

La conductibilité croît toujours en fonction de α , les pentes des deux droites sont positives mais lorsque la base utilisée est la soude, la pente de la droite $\alpha > 1$ est supérieure à celle de la droite $\alpha < 1$ alors qu'avec la diéthylamine c'est l'inverse.

Variation de la concentration des ions $\text{CrO}_4^{=}$ en fonction de α .

Nous étudions en premier le cas où les concentrations initiales du chromate de potassium et du sel soluble de plomb sont les mêmes : $(\text{K}^+) = 2 \ominus$.

D'après la théorie établie $(\text{CrO}_4^{=})$ doit croître linéairement à partir d'une valeur très faible (de l'ordre de 10^{-7} M) jusqu'à $\frac{\theta}{2}$ lorsque α passe de 0 à 1.

Au delà de $\alpha = 1$, $(\text{CrO}_4^{=})$ doit rester constant puisque les courbes de pH et de conductibilité montrent que le sel CrO_4Pb , PbO est stable même en milieu très alcalin.

Les courbes expérimentales (1) (2) et (4) figure V sont très voisines des courbes théoriques établies en négligeant la solubilité des sels neutre et basique. Sur la figure nous avons tracé les courbes théoriques et noté les points expérimentaux.

Si l'on a $(\text{K}^+) > 2 \ominus$, la valeur initiale de $(\text{CrO}_4^{=})$ n'est plus négligeable mais égale à $\frac{1}{2} [(K^+) - 2 \ominus]$.

La variation de $(\text{CrO}_4^{=})$ est encore linéaire et pour $\alpha = 1$, on doit trouver :

$$(\text{CrO}_4^{=}) = \frac{\theta}{2} + \frac{1}{2} [(K^+) - 2 \ominus]$$

A partir de $\alpha = 1$, (CrO_4^{2-}) doit aussi rester constant. C'est le cas de la courbe (3) figure V :

$$(\text{CrO}_4^{2-})_{\alpha=0} = \frac{1}{2} (0,066 - 0,05) = 0,008$$

$$(\text{CrO}_4^{2-})_{\alpha=1} = \frac{0,025}{2} + 0,008 = 0,0205$$

Nous avons vérifié que (CrO_4^{2-}) restait très voisin de $(\text{CrO}_4^{2-})_{\alpha=1}$ bien au delà de $\alpha = 2$, courbes (1) et (3) figure V.

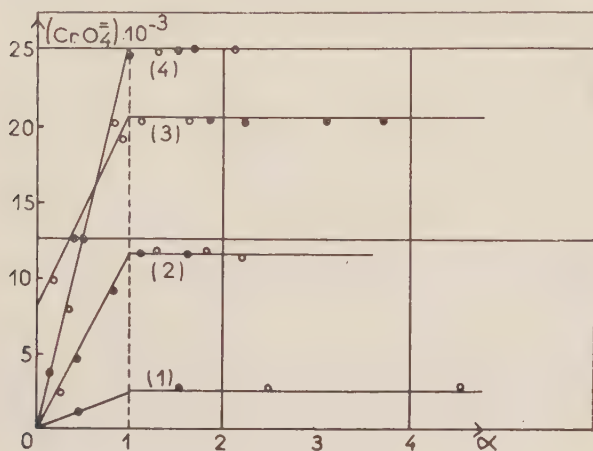


Fig. 5.

$(\text{K}^+) = 2 \ominus$ (1) : $\ominus = 0,005$ (2) : $\ominus = 0,023$ (4) $\ominus = 0,05$
 $(\text{K}^+) = 2 \ominus + 0,016$ (3) : $\ominus = 0,025$.

Pour un mélange de solutions CrO_4K_2 0,01 M et $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 0,01 M le chromate monobasique commence à être attaqué par la soude aux environs de $\alpha = 8$, le pH est alors voisin de 12,5. Il ne semble pas y avoir formation d'un chromate plus basique ni d'hydroxyde de plomb, non seulement des ions CrO_4^{2-} passent en solution mais aussi des ions Pb^{++} . Il y a probablement une simple dissolution du précipité.

En les divisant membre à membre, on obtient :

$$\frac{S_b}{S_n} = \frac{(\text{OH}^-)}{(\text{CrO}_4^{2-})^{1/2}}$$

$$\text{ou } pS_b - pS_n = pK_e - \text{pH} + \frac{1}{2} \log (\text{CrO}_4^{2-})$$

Sur chaque courbe de pH nous avons calculé $pS_b - pS_n$ pour deux valeurs de α 0,5 et 1.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant. Les valeurs trouvées pour $pS_b - pS_n$ sont assez voisines.

La valeur moyenne est : $pS_b - pS_n = 3,32$.

Si l'on adopte pour S_n la valeur de KOLTHOFF, PERLICH et WEILBLEN (35) (mesure colorimétrique au moyen de dithizone de la concentration en plomb d'une solution saturée de CrO_4Pb) soit $S_n = 2,8 \cdot 10^{-13}$ on trouve $S_b = 1,35 \cdot 10^{-16}$.

Nous avons essayé de déterminer directement la solubilité des sels neutre et basique CrO_4Pb et $\text{CrO}_4\text{Pb}, \text{PbO}$ par dosage colorimétrique au moyen de diphénylcarbazide de la concentration en ions CrO_4^{2-} des solutions saturées respectives des deux sels. Les résultats sont les suivants :

pour CrO_4Pb , $(\text{CrO}_4^{2-}) = 2 \cdot 10^{-7}$ m/l
 pour $\text{CrO}_4\text{Pb}, (\text{PbO})$, $(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,1 \cdot 10^{-7}$ m/l

Ces valeurs sont en assez bon accord avec celles indiquées plus haut, compte tenu de la difficulté de faire des mesures précises pour des solutions aussi faiblement colorées.

La différence $pS_b - pS_n = 16,8 - 13,4 = 3,4$ correspond bien à celle provenant des mesures de pH.

III. — SULFATE DE PLOMB

De même que les chromates, les sulfates basiques de plomb ont été étudiés par de nombreux auteurs.

LANDER (36) prépare les 3 composés SO_4Pb , 1 PbO ; SO_4Pb , 2 PbO ; SO_4Pb , 4 PbO par fusion de l'oxyde et du sulfate de plomb, le sel di étant instable au-dessous de 450°. En faisant bouillir des suspensions aqueuses d'oxyde et de sulfate, il obtient encore les sels mono et tétra et un sel tri hydraté $\text{SO}_4\text{Pb}, 3\text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$. Il ne semble pas que l'on puisse obtenir le sulfate dibasique autrement

Courbes	$\text{pH}_{\alpha=0,5}$	$(\text{CrO}_4^{2-})_{\alpha=0,5}$	$pS_b - pS_n$	$\text{pH}_{\alpha=1}$	$(\text{CrO}_4^{2-})_{\alpha=1}$	$pS_b - pS_n$
Fig. I {	(1)	5,75.10 ⁻³	3,32	9,70	11,5.10 ⁻³	3,33
	(2)	12,5.10 ⁻³	3,37	9,85	25.10 ⁻³	3,35
Fig. II {	(1)	1,25.10 ⁻³	3,35	9,25	2,5.10 ⁻³	3,45
	(2)	2,85.10 ⁻³	3,33	9,60	5,7.10 ⁻³	3,28
	(3)	14,25.10 ⁻³	3,28	10	20,5.10 ⁻³	3,16

On voit donc que le sel monobasique CrO_4Pb , PbO est très stable. GUTHRIE et NANCE (34) ont utilisé cette propriété pour le dosage du plomb en présence d'argent.

Produit de solubilité.

soit $S_n = (\text{CrO}_4^{2-}) (\text{Pb}^{++})$ et $S_b = (\text{CrO}_4^{2-})^{1/2} (\text{Pb}^{++}) (\text{OH}^-)$

Ces deux relations doivent être vérifiées à partir de pH_T et jusqu'à $\alpha = 1$.

que par voie sèche, fusion de l'oxyde et du sulfate, ou encore attaque du plomb par le gaz sulfureux dans certaines conditions de température et pression (CHRÉTIEN et BROGLIN (37)).

CLARK (38) ayant examiné aux rayons X plus de 200 préparations de sulfates basiques obtenues par des méthodes chimiques variées, retient seulement SO_4Pb , 2 PbO et SO_4Pb , 4 PbO comme composés définitivement établis, la structure SO_4Pb , 3 PbO n'étant pas entièrement confirmée.

Cependant GRILLOT (12) prépare ce dernier sel en faisant précipiter par chauffage un mélange d'une solution d'acétate de plomb dans l'éthylène diamine avec une solution de sulfate d'éthylène diammonium.

Nous avons donc entrepris l'étude des sulfates basiques de plomb, pensant qu'elle serait assez différente de celle des chromates, puisqu'au lieu d'un unique sel basique il pouvait y en avoir plusieurs se formant successivement. Ainsi nous pourrions vérifier si la valeur du pH de formation des divers sulfates basiques variaient bien en fonction de la concentration de l'anion conformément à ce que nous avions prévu dans l'étude théorique.

Le mode opératoire est le même que pour l'étude des chromates, voici les résultats obtenus.

Variation du pH en fonction de α .

Les courbes de pH correspondant aux mesures faites à température ordinaire, ont toutes deux points d'inflexion d'abscisse $\alpha = 1$ et $\alpha = 1,5$. Pour $0 < \alpha < 1$ les sulfates neutre et monobasique sont en présence et pour $1 < \alpha < 1,5$ ce sont les sulfates mono et tribasique.

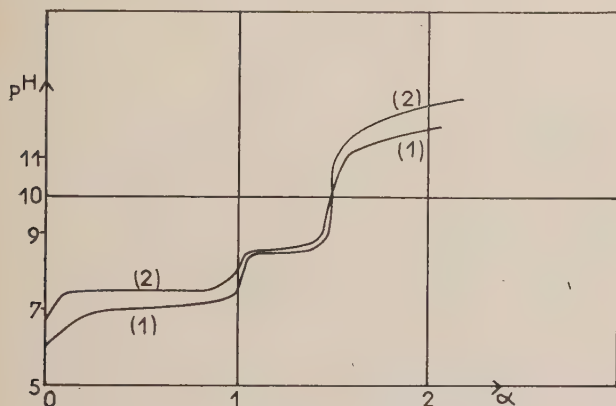


Fig. 6.

$(K^+) = 2 \theta - \text{NaOH} - 4 \text{ jours}$ (1) $\theta = 0,01$ (2) $\theta = 0,048$

On a donc, au moins jusqu'à $\alpha = 1,5$, deux phases solides ce qui explique la lenteur d'établissement de l'équilibre. On obtient parfois des courbes très irrégulières, la hauteur pH_T du premier palier de pH, a tendance à diminuer si

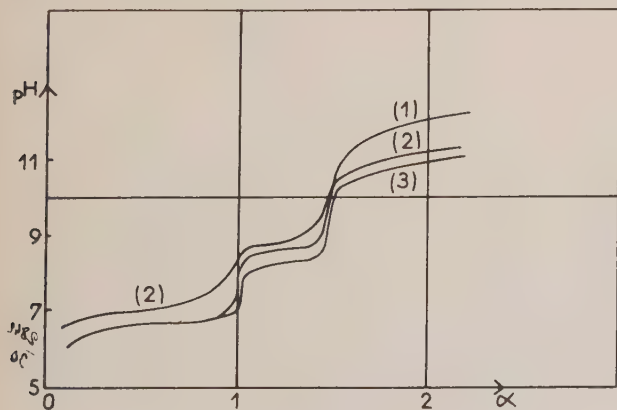


Fig. 7.

$(K^+) = 2 \theta$ (1) $\theta = 0,02 - \text{NaOH} - 25 \text{ jours}$
(2) $\theta = 0,1 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - 17 \text{ jours}$
(3) $\theta = 0,01 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} - 18 \text{ jours}$.

le vieillissement des solutions est important (fig. VI 4 jours fig. VII 20 jours) et il peut être impossible de déterminer pH_T , car le deuxième palier qui devrait se confondre avec l'horizontale s'en écarte parfois notablement (fig. XI).

Il semble que le fait de porter les solutions à température plus élevée, environ 80° , puis de les laisser refroidir lentement jusqu'à la température ordinaire active l'établissement de l'équilibre.

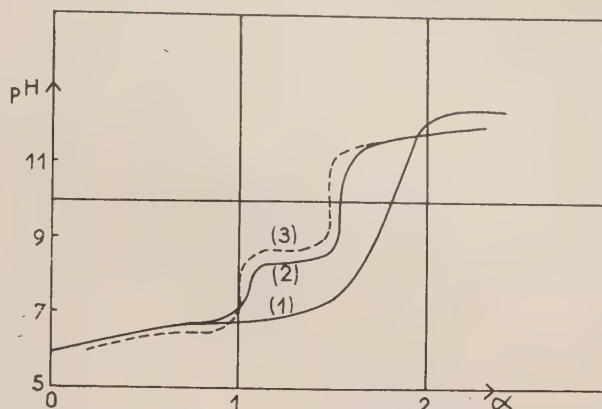


Fig. 8.

$(K^+) = 2 \theta - \text{NaOH}$ (1) $\theta = 0,025$, solutions filtrées après chauffage à 90°
(2) $\theta = 0,01 - 70 \text{ jours}$
(3) $\theta = 0,01$, solutions chauffées à 80° mais non filtrées.

Les courbes (2) et (3) figure VIII sont assez voisines, les concentrations et la base utilisée sont les mêmes, l'une correspond à un vieillissement très prolongé, 70 jours, à température ordinaire alors que l'autre provient de mesures faites après un chauffage des solutions pendant 16 h et un temps de refroidissement équivalent.

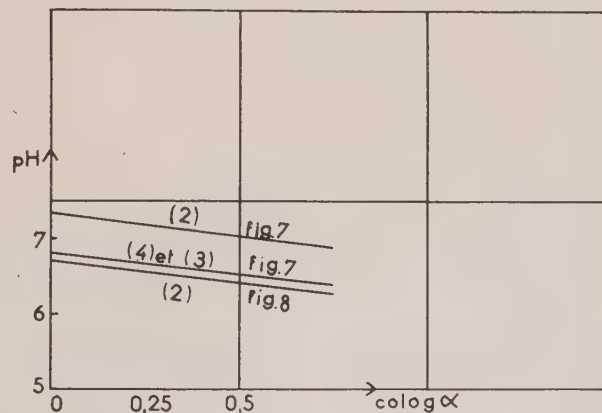


Fig. 9.

Par contre si l'on sépare les solutions des précipités par filtration à chaud et que l'on fasse ensuite les mesures sur les filtrats refroidis, la courbe de pH indique un état d'équilibre très différent. fig. VIII (1).

Il n'y a plus qu'un seul point d'inflexion d'abscisse voisine de 2. L'élévation de la température favorise donc la formation de l'hydroxyde de plomb, les sels basiques ne seraient stables que dans une zone de température relativement basse.

Revenons aux mesures faites à température ordinaire. Lorsque le vieillissement est prolongé pendant 3 et 10 semaines environ (fig. VII et VIII) les valeurs du pH de demi-palier ($\text{pH}_\alpha = 0,5$, tableau ci-après) diffèrent peu si l'écart entre les concentrations θ n'est pas très grand, quelle que soit la base utilisée soude ou diéthylamine. Nous avons

mis sur le même tableau les valeurs ΔpH de la différence de pH entre les deux points d'abscisse $\alpha = 0,25$ et $\alpha = 0,75$. D'après la théorie (chapitre 1) ΔpH devrait être égal à $\frac{0,48}{2} = 0,24$ unité pH.

Les valeurs expérimentales sont toutes un peu plus élevées.

D'autre part, la présence d'un excès de sulfate alcalin dans la solution doit élever les valeurs de pH des deux paliers, c'est ce que l'on constate (fig. X). Malheureusement on ne peut pas faire varier dans de très grandes proportions l'excès de sulfate de potassium car les forces ioniques des deux solutions sont alors bien trop dissem-

	Fig. VII durée du vieillissement: 20 jours			Fig. VIII durée: 70 jours
	(1)	(2)	(3)	(2)
Base	NaOH	$(C_2H_5)_2 NH$	$(C_2H_5)_2 NH$	NaOH
θ	0,02 M	0,10 M	0,01 M	0,01 M
$pH_{\alpha=0,5}$	6,6	7,15	6,6	6,5
ΔpH	0,3	0,45	0,3	0,3

Cependant en traçant pour quelques expériences les droites représentant la variation du pH en fonction de $\log \alpha$ (fig. IX) on voit que la pente est très voisine de la valeur prévue $-\frac{1}{2}$.

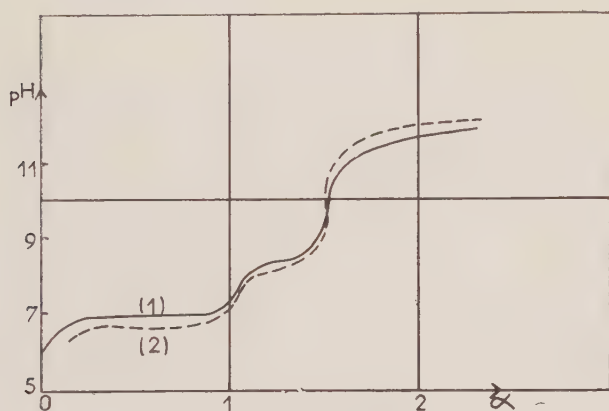


Fig. 10.

NaOH — 25 jours (1) $\theta = 0,01 - (K^+) = 2 \theta + 0,04$
(2) $\theta = 0,02 - (K^+) = 2 \theta$.

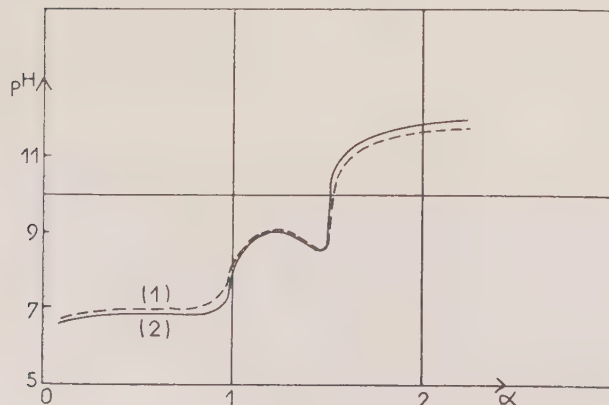


Fig. 11.

NaOH — 6 jours (1) $\theta = 0,01 - (K^+) = 2 \theta + 0,016$
(2) $\theta = 0,02 - (K^+) = 2 \theta + 0,002$.

blables, et l'équilibre ne s'établit peut-être plus de la même manière.

La figure XI correspond à deux expériences différentes faites dans les mêmes conditions, vieillissement de 6 jours avec agitation continue des flacons, les forces ioniques des deux solutions sont très voisines bien que les concentrations en ions SO_4^- pour $\alpha = 0$ soit dans le rapport de 1 à 8 car les valeurs de θ sont différentes.

Courbe (1) figure XI

$$(SO_4^-)_{\alpha=0} = 0,008$$

$$\mu_1 = \frac{1}{2} (0,02 + 0,036 + 4 \times 0,008) = 0,044$$

Courbe (2) figure XI

$$(SO_4^-)_{\alpha=0} = 0,001$$

$$\mu_2 = \frac{1}{2} (0,04 + 0,042 + 4 \times 0,001) = 0,046$$

Il est ainsi facile de vérifier si les valeurs expérimentales de ΔpH_T et $\Delta p H_T'$, correspondent bien aux valeurs prévues. On devrait avoir :

$$\Delta p H_T = \frac{1}{2} \log \frac{0,008}{0,001} = 0,45$$

$$\text{et } \Delta p H_T' = \frac{1}{2} \log \frac{0,008 + 0,005}{0,001 + 0,010} = \frac{1}{2} \log \frac{13}{11} \neq 0,03$$

Expérimentalement, le premier palier de la courbe (1) est au-dessus de celui de la courbe (2) mais la valeur de $\Delta p H_T$, environ 0,2 unité pH, est un peu faible. Pour le deuxième palier les courbes sont pratiquement confondues ce qui est normal puisque la différence de pH prévue était au maximum 0,03 unité pH, l'intervalle entre les deux courbes devant encore diminuer lorsque α croît de 1 à 1,5. Au delà de $\alpha = 1,5$ c'est bien la courbe (2) qui doit passer au-dessus puisque la concentration θ étant plus forte, celle $\alpha 0$ de la soude l'est aussi.

Variation de la conductibilité en fonction de α :

On ne voit sur les courbes de conductibilité tracées figure XII qu'un seul point anguleux d'abscisse $\alpha = 1,5$ pour les courbes (1) et (2) et $\alpha = 2$ pour la courbe (3). Cette dernière provient des mesures faites sur des solutions ayant été portées à la température de 90° pendant un certain temps puis filtrées à chaud. On retrouve la formation de

l'hydroxyde de plomb que les mesures correspondantes de pH avaient déjà montrée.

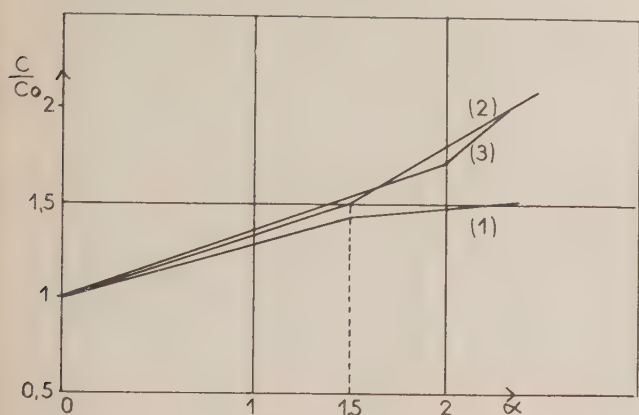


Fig. 12.

(K⁺) = 2 Θ — (1) Θ = 0,01 — (C₂H₅)₂NH — 18 jours
 (2) Θ = 0,01 — NaOH — 70 jours
 (3) Θ = 0,025 — NaOH, solutions filtrées après chauffage à 90°.

Les courbes (1) et (2) provenant des mesures faites à température ordinaire indiquent seulement la formation de sulfate tribasique. Ceci n'est pas en désaccord avec les résultats obtenus par potentiométrie puisque nous avons montré dans le premier chapitre que seul le dernier sel basique formé pouvait donner lieu à un changement de pente de la droite de conductibilité. On voit qu'à partir de $\alpha = 1,5$ la pente est très différente suivant que la base employée est de la soude ou de la diéthylamine.

Nous avons fait quelques mesures immédiates de la conductibilité au cours de l'alcalinisation, sous forte agitation, du mélange des solutions de nitrate de plomb et sulfate de potassium.

En ajoutant 20 % d'alcool dans ce mélange, nous avons obtenu quelques courbes, figure XIII, ayant deux points

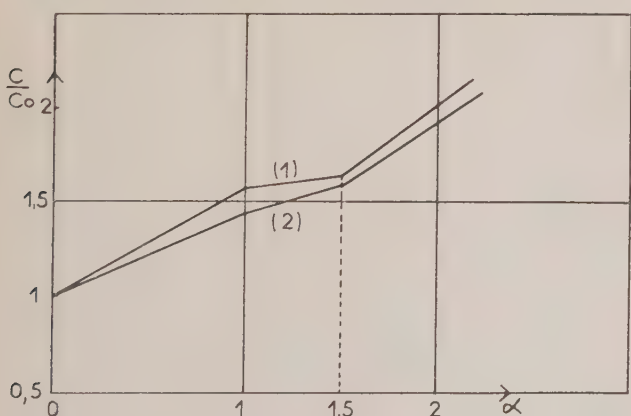


Fig. 13.

(K⁺) = 2 Θ — NaOH — 20 % d'alcool
 (1) Θ = 0,005 (2) Θ = 0,01

anguleux d'abscisses $\alpha = 1$ et $\alpha = 1,5$, correspondant toujours aux sels mono et tribasique.

La théorie précédente ne serait donc plus applicable en milieu eau-alcool, ceci est probablement dû au fait que les pH de précipitation sont changés et que le transport de courant dû aux ions H⁺ n'est plus négligeable.

Variation de la concentration de l'anion en fonction de α :

Le sulfate monobasique se transformant pour $1 < \alpha < 1,5$ en sulfate tribasique, il faut s'attendre à ne pas voir d'accident pour $\alpha = 1$ sur la courbe de concentration des ions (SO₄⁼) en fonction de α . Nous avons vérifié expérimentalement que la concentration (SO₄⁼) augmente linéairement d'une quantité très voisine de $\frac{3}{4}\theta$ entre $\alpha = 0$ et $\alpha = 1,5$.

A partir de cette dernière valeur, elle continue à croître mais plus lentement et tous les ions SO₄⁼ introduits ne sont pas repassés en solution pour $\alpha = 2$.

A l'inverse du chromate monobasique, le sulfate tribasique n'est pas extrêmement stable en présence d'un excès de base, il se forme au delà de $\alpha = 1,5$ un mélange de sulfate ribasique et d'hydroxyde de plomb.

Produits de solubilité.

Soit S_n, S_b et S_{b'}, les produits de solubilité respectifs des sulfates neutre, mono et tribasique.

$$\text{On a : } S_n = [\text{SO}_4^{=}] [\text{Pb}^{++}] \quad (1)$$

$$S_b = [\text{SO}_4^{=}]^{1/2} [\text{Pb}^{++}] [\text{OH}^{-}] \quad (2)$$

$$S_{b'} = [\text{SO}_4^{=}]^{1/4} [\text{Pb}^{++}] [\text{OH}^{-}]^{3/2} \quad (3)$$

Les relations (1) et (2) sont valables tant que les sels neutre et mono sont en présence c'est à dire à partir de pH_T jusqu'à $\alpha = 1$. De même les relations (2) et (3) doivent être vérifiées à partir de pH_T, jusqu'à $\alpha = 1,5$.

Comme dans les cas précédents, nous pouvons calculer le rapport des produits de solubilité $\frac{S_n}{S_b}$ d'une part et $\frac{S_b}{S_{b'}}$, d'autre part.

On a :

$$\frac{S_n}{S_b} = \frac{[\text{SO}_4^{=}]^{1/2}}{[\text{OH}^{-}]} \quad (4)$$

$$\text{et } \frac{S_b}{S_{b'}} = \frac{[\text{SO}_4^{=}]^{1/4}}{[\text{OH}^{-}]^{1/2}} \quad (5)$$

Le pH ayant été mesuré en fonction de α [OH⁻] est connu, d'autre part, on a la relation :

$$(\text{SO}_4^{=}) = \{\text{SO}_4\text{K}_2\} - \{(\text{NO}_3)_3\text{Pb}\} + \frac{\alpha}{2}\theta \quad (6)$$

Les relations (4) et (5) peuvent être écrites de la manière suivante :

$$pS_b - pS_n = 14 - \text{pH} - \sqrt{\mu} + \frac{1}{2} \log (\text{SO}_4^{=}) \quad (7)$$

et

$$\text{et } pS_{b'} - pS_b = 7 - \frac{1}{2} \text{pH} - \frac{1}{2} \sqrt{\mu} + \frac{1}{4} \log (\text{SO}_4^{=}) \quad (8)$$

Les valeurs de pS_b - pS_n et pS_{b'} - pS_b, calculées d'après les relations (6), (7) et (8) sont rassemblées dans le tableau ci-joint.

Nous avons laissé de côté les courbes de la figure VI où l'équilibre ne paraissait pas être atteint, la durée du vieillissement étant insuffisante.

On voit que les valeurs respectives de pS_b - pS_n et pS_{b'} - pS_b sont toutes assez voisines, les plus faibles correspondent à une forte concentration, $\theta = 0,1$ M, et les corrections d'activité doivent être trop importantes dans ce cas. Nous établissons les valeurs moyennes sans en tenir compte.

On trouve $pS_b - pS_n = 5,9$
 et $pS_b' - pS_b = 2,17$

En prenant pour S_n la valeur $2,25 \cdot 10^{-8}$ donnée par KOLTHOFF, PERLICH et WEIBLEN (35) qui ont mesuré colorimétriquement au moyen de la dithizone la concentration en plomb d'une solution saturée de sulfate de plomb, on trouve :

$S_b = 10^{-13,55}$ soit $S_b = 2,8 \cdot 10^{-14}$
 et $S_b' = 10^{-15,72}$ soit $S_b' = 1,9 \cdot 10^{-16}$

D'autre part la courbe de pH des solutions chauffées à 95° et filtrées à chaud permet de calculer le produit de solubilité de l'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$.

α	(OH^-)	(SO_4^{--})	$\sqrt{\mu}$	$pS_H - pS_n$
0,5	$10^{-7,45}$	0,00625	0,25	12,2
1	$10^{-7,2}$	0,0125	0,27	11,96
1,3	$10^{-7,05}$	0,01625	0,29	11,73
1,5	$10^{-6,7}$	0,01875	0,30	11,07

On voit que les valeurs de : $pS_H - pS_n$ varient beaucoup le long de la courbe de pH, les solutions mesurées ne peuvent d'ailleurs pas correspondre à un véritable équilibre. On peut cependant estimer que le produit de solubilité de $Pb(OH)_2$ est de l'ordre de 10^{-19} , résultat semblable à ceux du chapitre III de la première partie sur les chlorures et bromures basiques de plomb.

Fig.	Courbe	α	pH	(SO_4^{--})	$\sqrt{\mu}$	$pS_b - pS_n$	$pS_b' - pS_b$
VII	(1)	0,2	6,4	0,002	0,21	6	2,25
		0,5	6,7	0,005	0,22	5,9	
		0,9	6,85	0,009	0,24	5,9	
		1,2	8,3	0,012	0,25		
VII	(2)	0,3	6,95	0,015	0,48	5,7	2,01
		0,7	7,3	0,035	0,52	5,5	
		$\alpha_{T'}$	8,8	0,05	0,55		
VII	(3)	0,5	6,65	0,0025	0,16	5,9	2,05
		0,8	6,80	0,004	0,17	5,7	
		1,1	8,60	0,0055	0,18		
VIII	(2)	0,1	6,1	0,0005	0,14	6,1	2,13
		0,5	6,55	0,0025	0,16	6	
		0,8	6,7	0,004	0,17	5,9	
		1,5	8,5	0,0075	0,19		
X	(1)	0,5	6,8	0,0225	0,29	6	2,32
		0,9	7	0,0245	0,30	5,9	
		1,3	8,45	0,0265	0,31		
XI	(1)	0,1	6,85	0,0085	0,21	5,9	2,16
		0,7	7	0,0115	0,23	5,8	
		$\alpha_{T'}$	8,5	0,013	0,23		
XI	(2)	0,1	6,7	0,002	0,21	5,7	2,14
		0,5	6,8	0,006	0,23	5,9	
		$\alpha_{T'}$	8,5	0,011	0,25		

Calcul des produits de solubilité des sulfates mono et tribasiques.

Les relations

$$S_n = [SO_4^{--}] [Pb^{++}] \text{ et } S_H = [Pb^{++}] [OH^-]^2$$

doivent être vérifiées lorsque α varie de 0 à 2.

On peut écrire :

$$\frac{S_n}{S_H} = \frac{[SO_4^{--}]}{[OH^-]^2}$$

et $pS_H - pS_n = \log (SO_4^{--}) + \log f - 2 \log (OH^-)$
 (SO_4^{--}) étant toujours égal à $\frac{\alpha}{2} 0$.

Nous faisons le calcul pour diverses valeurs de α

CHAPITRE IV

MOLYBDATE ET TUNGSTATE DE PLOMB

En raison de l'analogie entre les chromates, molybdates et tungstates, nous avons essayé d'obtenir des molybdates ou tungstates basiques en opérant comme pour les chromates

Les systèmes $PbO - WO_3$ et $PbO - MoO_3$ ont fait l'objet d'une étude aux rayons X par SILLEN et LUNDBORG (39) qui ont trouvé les seuls composés WO_4Pb , MoO_4Pb et WO_5Pb_2 , MoO_5Pb_2 correspondant respectivement aux sels neutres et monobasiques. Nous pensions donc pouvoir

obtenir ces derniers par voie humide comme est obtenu le chromate basique CrO_4Pb , PbO . Il n'en est rien.

Les courbes de pH en fonction de α d'un mélange de solutions de tungstate, ou molybdate, de sodium et de nitrate de plomb n'indiquent pas la formation des sels basiques. Le pH s'élève d'abord très rapidement jusqu'à pH 11, la solution est alors tamponnée et le pH continue à croître très lentement tant qu'on ajoute de la base. Les courbes ont toutes la même allure même si on fait les mesures après un chauffage relativement prolongé, 18 h à 85°, ou encore si l'on opère en présence d'un excès de sel alcalin : tungstate ou molybdate de sodium.

BERKEM (40) qui a étudié la formation de tungstates de métaux lourds en fonction du pH, précipite par du chlorure de plomb des solutions de tungstate de sodium portées à différents pH par addition d'acide acétique ou de soude. La composition du précipité formé reste constamment voisine de WO_4Pb .

Le tungstate et le molybdate de plomb sont donc très stables, ils se dissolvent en milieu très alcalin à partir de pH 12 environ mais il n'y a pas formation de sels basiques. Il est donc probable que les sels mono-basiques WO_4Pb , PbO et MoO_4Pb , PbO ne peuvent être obtenus que par voie sèche ce qui était le cas, nous l'avons vu, du sulfate dibasique SO_4Pb , 2PbO .

TROISIÈME PARTIE

En comparant les résultats obtenus au cours des deux premières parties de cette étude, on voit qu'il est plus facile de déterminer la composition du premier sel basique que celle des suivants dont l'indice de basicité est plus élevé.

Lorsqu'on part d'une solution du sel neutre et qu'on y ajoute des quantités croissantes de base il n'y a qu'une seule phase solide au cours de la précipitation du premier sel basique alors qu'ensuite il y en a deux tant que n'a pas été obtenu un sel basique stable en présence d'un excès de base, ou bien l'hydroxyde de plomb. La coexistence des deux phases solides ralentit l'établissement de l'équilibre. Or les mesures de pH ne peuvent donner de bons résultats pour les sels à indices de basicité élevés que si l'équilibre est atteint.

D'autre part les courbes de conductibilité ou de concentration de l'anion, très précises pour mesurer l'indice du premier sel, ne permettent pas en général de déterminer les sels plus basiques à l'exception toutefois du dernier s'il est stable en présence d'un excès de base.

Lorsque le sel neutre est lui-même insoluble il y a peu après le début de l'alcalinisation deux phases solides, on est ramené au cas précédent, le sel neutre insoluble jouant le rôle de premier sel basique. Les courbes de conductibilité et de concentration de l'anion ne peuvent donner de renseignements que sur le dernier des sels basiques formés et les courbes de pH ne sont nettes que si les indices de basicité sont faibles et si la différence entre les paliers de formations de deux sels basiques successifs est grande.

Tout ceci explique les résultats très divers que l'on trouve dans la bibliographie. Il nous a donc paru intéressant de chercher à recouper les résultats obtenus au cours de ces recherches en utilisant une nouvelle méthode inspirée des travaux de SINGLEY et CARRIEL (5). Cette méthode a l'inconvénient de ne pouvoir s'appliquer qu'en milieu assez alcalin $\text{pH} > 9$ mais nous avons vu que c'est généralement

dans ce domaine de pH qu'il est difficile de déterminer exactement l'indice des sels basiques. D'autre part, la méthode présente beaucoup d'avantages au sujet de l'établissement de l'équilibre du fait qu'il n'y a jamais qu'une seule phase solide au cours d'une expérience et qu'il est alors facile de vérifier si l'équilibre est bien atteint.

Le principe en est le suivant : l'addition d'un sel neutre de plomb dans une solution alcaline provoque la formation d'un précipité et une diminution du pH de la solution. Si on ramène le pH à sa valeur initiale au moyen d'une base forte, la composition du précipité se déduit du rapport des quantités ajoutées de base et de sel. Cette méthode n'est valable que si tous les ions Pb^{++} et les ions OH^- ajoutés entrent dans la composition du précipité.

Pour cela il faut d'une part que les sels basiques formés soient très peu solubles et d'autre part que l'augmentation du volume de la solution alcaline au cours de l'expérience soit très faible car en réalité c'est la quantité initiale des ions OH^- et non leur concentration qui doit être maintenue constante.

Il faut donc utiliser un grand volume de solution alcaline et des solutions assez concentrées de base forte et du sel de plomb.

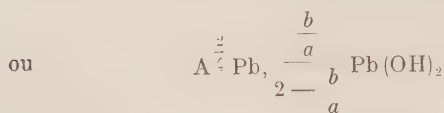
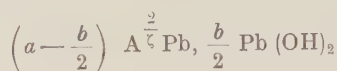
Lorsque ce dernier, soit $\text{A}^{\frac{2}{3}}\text{Pb}$, est suffisamment soluble nous avons pu adopter directement la technique opératoire de SINGLEY et CARRIEL. Dans un grand volume d'eau,

pouvant contenir un sel à anion commun $\text{A}^{\frac{1}{2}}\text{K}$ et amené à un pH déterminé par addition de soude, on ajoute quelques gouttes de la solution du sel de plomb et on compense immédiatement la diminution du pH par addition de soude.

Il vaut mieux n'ajouter les solutions $\text{A}^{\frac{2}{3}}\text{Pb}$ et NaOH que par très faibles quantités pour que le pH ne soit jamais

très éloigné de sa valeur initiale. Le précipité basique se forme ainsi toujours dans les mêmes conditions ce qui facilite l'établissement de l'équilibre.

Si a équivalents moléculaires de $A^{\frac{2}{3}}Pb$ ont nécessité l'addition de b équivalents de NaOH pour compenser exactement la variation de pH, la composition du précipité est représentée par :



Nous retrouvons l'indice de basicité x égal à $\frac{\frac{b}{2}}{2 - \frac{b}{a}}$.

Le rapport $\frac{b}{a}$, d'après les notations employées jusqu'ici correspond précisément à α .

Pour une valeur donnée de pH, on fait plusieurs mesures de a et de b . Si l'équilibre est atteint on doit toujours trouver la même valeur pour $\alpha = \frac{b}{a}$. D'autre part, s'il existe un sel basique stable dans un certain intervalle de pH, α doit rester constant dans cet intervalle et l'indice de basicité du sel basique est égal à $\frac{\alpha}{2 - \alpha}$.

L'insolubilité du chromate et du sulfate de plomb nous a obligé à modifier le mode opératoire précédent. Dans une solution de chromate, ou sulfate de potassium amenée au pH désiré par addition de soude on ajoute du nitrate de plomb et on compense la variation consécutive de pH par addition de soude.

Le calcul de l'indice de basicité du précipité formé n'est pas changé puisque α représente le rapport des quantités d'ions OH^- et Pb^{++} ajoutés dans le milieu alcalin, mais il faut vérifier l'absence d'ions nitrate dans le précipité. Nous avons constaté qu'il ne se formait pas de nitrates basiques de plomb, tant qu'il restait du chromate ou sulfate de potassium en solution.

Cette nouvelle méthode potentiométrique nous a donc permis de vérifier la composition de quelques sels basiques dont l'existence en milieu alcalin avait été montrée par les précédentes méthodes.

Nous l'avons appliquée dans le domaine de pH compris entre 9 et 11,5, au chromate monobasique et aux chlorure, bromure et sulfate tribasique. En dessus de pH 11,5, la solution étant très tamponnée, l'erreur sur le rapport $\frac{b}{a}$ devient forte, inversement en dessous de pH 9 la solution n'est plus du tout tamponnée et il est impossible d'ajuster le pH.

I. — CHLORURE ET BROMURE DE PLOMB

Nous avons vu que l'alcalinisation d'une solution de chlorure ou de bromure de plomb entraînait la formation successive des sels mono et tribasiques, seuls les sels tri étant stables en milieu alcalin.

La méthode que nous venons d'exposer nous permet de vérifier si le précipité formé par addition de Cl_2Pb ou Br_2Pb dans une solution alcaline dont le pH compris entre 9 et 11,5 est maintenu constant, a bien la composition de $Cl_2Pb, 3Pb(OH)_2$ ou $Br_2Pb, 3Pb(OH)_2$.

Nous avons utilisé deux sortes de solution alcaline :

1°) solution de chlorure, ou bromure de potassium amenée au pH désiré par addition de soude;

2°) soude diluée suivant le pH désiré.

Les résultats des expériences sont rapportées dans le tableau suivant. La solution alcaline, de volume 100 ou 200 cm³, était contenue dans un ballon à cinq tubulures, soit deux tubulures pour les électrodes (verre et calomel) permettant de mesurer le pH, deux autres pour les burettes contenant la soude et le sel de plomb (NaOH 1.09 N, Cl_2Pb 0,027 M, Br_2Pb 0,015 M) et la dernière pour l'agitation par air comprimé décarbonaté.

pH	ClK vol. 100 cm ³	Cl_2Pb a	NaOH b	$\alpha = \frac{b}{a}$	x	α'
9,85	0,1 N	0,0604	0,0926	1,53	3	
		0,1430	0,216	1,51		
		0,265	0,398	1,50		
10,22	0	0,0928	0,153	1,65	3	1,56
		0,17	0,273	1,605		
		0,268	0,422	1,57		
		0,348	0,542	1,555		
		0,479	0,731	1,525		
		0,799	1,21	1,51		
10,60	0	0,18	0,285	1,58	3	1,58
		0,290	0,458	1,58		
		0,405	0,627	1,55		
11,10	0,1 N	0,515	0,791	1,535	3	1,49
		0,1017	0,1525	1,50		
		0,1455	0,218	1,50		
pH	Br K vol. 200 cm ³	Br_2Pb a	NaOH b	$\alpha = \frac{b}{a}$	x	α'
9,16	0,05 N	0,0813	0,124	1,52	3	
		0,129	0,192	1,49		
9,72	0,05	0,1355	0,205	1,51	3	
10,66	0,05	0,24	0,36	1,50	3	
		0,328	0,491	1,50		
		0,447	0,665	1,49		
10,50	0	0,198	0,31	1,56	3	1,41
		0,249	0,382	1,53		
		0,357	0,545	1,525		
10,93	0	0,262	0,435	1,66	3	1,50
		0,341	0,554	1,625		
		0,377	0,610	1,62		
		0,413	0,664	1,61		
		0,452	0,723	1,60		

En présence de chlorure, ou bromure de potassium le rapport $\frac{b}{a}$ est très voisin de 1,5 ce qui correspond à l'indice de basicité 3. Les chlorure et bromure tribasiques se forment donc régulièrement même lorsque la concentration en plomb est faible, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ M, par exemple.

En l'absence de chlorure ou bromure de potassium le rapport $\frac{b}{a}$ n'est pas constant. Il diminue et se rapproche de 1,5 à mesure que a et b augmentent. Nous avons alors indiqué dans la dernière colonne du tableau la valeur α' représentant le rapport des quantités partielles de sel de plomb et de soude ajoutées entre deux mesures successives.

Alors que α est égal à $\frac{b_n}{a_n}$, on a: $\alpha' = \frac{b_n - b_{(n-1)}}{a_n - a_{(n-1)}}$.

Il est bien évident que lorsque α est constant, $\alpha' = \alpha$.

On voit que α' est très proche de 1,50 mais peut même lui être inférieur. Il est donc probable, qu'au début de l'expérience la concentration du sel de plomb étant très faible, la formation d'hydroxyde de plomb est favorisée aux dépens du sel tribasique mais ensuite la transformation de l'hydroxyde en sel tri se fait lentement en libérant des ions OH^- .

La présence de chlorure ou bromure de potassium augmentant l'insolubilité des sels basiques, empêchait cette production préliminaire d'hydroxyde. On obtient aussi le même résultat si l'on ajoute environ 20 % d'alcool dans la solution alcaline.

pH	Br K vol. 100 cm ³	Alcool	Br ₂ Pb $\frac{b}{a}$	NaOH $\frac{b}{a}$	$\alpha = \frac{b}{a}$	x
9,70	0	20 %	0,0107	0,0163	1,52	3
			0,0485	0,0731	1,505	
			0,0917	0,137	1,49	
10,60	0	20 %	0,0814	0,124	1,52	3
			0,1325	0,1995	1,505	
			0,1670	0,25	1,50	

Toutes ces expériences confirment bien l'existence des chlorure et bromure tribasiques de plomb dans le domaine de pH compris entre pH 9 et pH 11 environ. Mais la faible solubilité du chlorure et du bromure de plomb ne permet pas d'obtenir des concentrations élevées. Même en tenant compte des corrections de volume pour maintenir constant non plus le pH mais la quantité d'ions OH^- on ne peut guère dépasser des concentrations en plomb de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ M.

Pour opérer en solution plus concentrée, nous avons étudié la composition du précipité formé par addition d'une solution de nitrate de plomb dans une solution de chlorure ou bromure de potassium amenée au pH désiré par addition de soude. Nous avons choisi une valeur élevée de pH soit 11,5 pour voir s'il pouvait exister un sel dont l'indice de basicité serait supérieur à 3.

Nous avons opéré sur 200 cm³ de solution 0,05 N en ClK ou BrK, la soude et le nitrate de plomb étant respectivement 1,20 N et 1 M. Voici les résultats.

pH	Br K vol. 200 cm ³	Cl K vol. 200 cm ³	(NO ₃) ₂ Pb $\frac{b}{a}$	NaOH $\frac{b}{a}$	$\alpha = \frac{b}{a}$	x
11,5	0	0,05 N	1,29	1,93	1,50	3
			2,53	3,77	1,49	
			3,80	5,69	1,50	
11,5	0,05 N	0	0,63	0,948	1,50	3
			1,95	2,91	1,495	
			5,51	8,22	1,495	
			6,96	10,4	1,495	

Le précipité a encore la composition d'un sel tribasique. Mais rien ne prouve que ce soit Cl_2Pb , $3\text{Pb}(\text{OH})_2$ ou Br_2Pb , $3\text{Pb}(\text{OH})_2$, il peut aussi y avoir eu formation de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, $3\text{Pb}(\text{OH})_2$.

Nous avons dosé le chlore et le brome restant en solution à la fin de l'expérience. On devrait retrouver la concentration initiale soit 0,05 N s'il y avait eu seulement précipitation de nitrate tribasique.

Les résultats expérimentaux sont les suivants:

$$(\text{Cl}^-) = 0,0456 \text{ N} \quad (\text{Br}^-) = 0,036 \text{ N}$$

Les précipités renferment donc du chlore ou du brome mais les concentrations finales calculées en admettant que seuls les halogénures tribasiques aient précipité, sont:

$$(\text{Cl}^-) = 0,05 - \frac{3,8}{2 \times 200} = 0,0405 \text{ N}$$

$$(\text{Br}^-) = 0,05 - \frac{6,96}{2 \times 200} = 0,0326 \text{ N}$$

Les concentrations expérimentales étant nettement supérieures on voit que les précipités formés correspondent à un mélange de deux sels tribasiques de plomb, nitrate et chlorure ou nitrate et bromure.

ClOUTIER (10) signalait un chlorure hexabasique obtenu en mélangeant, en certaines proportions, des solutions de ClNa, NaOH et $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, le rapport moléculaire $\frac{\text{Cl}}{\text{Pb}}$ dans le précipité correspondant à 0,28 ou $\frac{2}{7}$ soit Cl_2Pb , 6 PbO.

Mais il ne dit pas avoir vérifié l'absence de nitrate dans le précipité, et le rapport $\frac{\text{Cl} + \text{NO}_3}{\text{Pb}}$ pouvait très bien correspondre à un mélange de chlorure et nitrate tribasiques.

En résumé, cette méthode nous a permis de confirmer l'existence de Cl_2Pb , $3\text{Pb}(\text{OH})_2$, Br_2Pb , $3\text{Pb}(\text{OH})_2$ et aussi indirectement de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, $3\text{Pb}(\text{OH})_2$ et nous ne trouvons pas de chlorure ou bromure d'indice de basicité supérieur à 3.

II. — CHROMATE DE PLOMB

Nous avons vu que le chromate monobasique est particulièrement stable et qu'il n'existe pas de chromates ayant un indice de basicité supérieur.

L'addition de nitrate de plomb à une solution de chromate de potassium doit donc entraîner la précipitation soit de CrO_4Pb , soit de CrO_4Pb , PbO suivant le pH auquel est portée la solution. D'après les résultats obtenus précédemment (chap. II, 2^e partie), le chromate neutre est stable jusqu'à environ pH 9. Dans la zone de pH comprise entre 9,5 et 11,5, que nous pouvons étudier, c'est donc le chromate monobasique qui doit se former.

Les résultats des expériences sont rapportés dans le tableau suivant:

pH	<i>a</i>	<i>b</i>	α	x
CrO ₄ K ₂ 0,0125 M vol. 200 cm ³	(NO ₃) ₂ Pb 1M	NaOH 1,09 M		
11,53	0,475	0,469	0,99	1
	1,01	1,08	1,07	
	2,49	2,52	1,01	
	4,23	4,38	1,035	
	5	5,13	1,03	
	6,5	7,40	1,14	
	7,51	8,98	1,20	
10,42	0,5	0,534	1,07	1
	2	1,96	0,98	
	5	5,02	1,004	
CrO ₄ K ₂ 0,0025 M	(NO ₃) ₂ Pb 0,2 M	NaOH 0,218 M		
9,65	0,5	0,495	0,99	1
9,50	0,5	0,512	1,004	1

Nous avons constaté que l'équilibre s'établissait plus rapidement pour les valeurs élevées du pH.

A pH 11,53, l'addition de nitrate de plomb a été poursuivie au delà des cinq centimètres cubes nécessaires à la précipitation totale des ions CrO₄⁼ sous forme de chromate monobasique.

La valeur de α augmente ce qui peut indiquer la formation d'hydroxyde de plomb ou d'un nitrate d'indice de basicité supérieur à 1.

Au lieu de calculer α par rapport aux quantités totales de nitrate de plomb et soude, il ne faut plus tenir compte que des quantités partielles ajoutées en plus des 5 cm³ de nitrate.

On obtient les résultats suivants :

<i>a</i>	<i>b</i>	α	x
1,5	2,26	1,51	3
2,51	3,85	1,54	

La valeur $x = 3$ indique l'existence d'un sel tribasique. Il semble donc que l'addition de nitrate de plomb, dans une solution de chromate de potassium maintenue à pH 11,5 entraîne d'abord la précipitation totale des ions CrO₄⁼ à l'état de chromate monobasique de plomb, ensuite la formation de nitrate tribasique (NO₃)₂Pb, 3PbO.

A pH 9,65, l'équilibre paraissant s'établir très lentement nous avons opéré avec des solutions cinq fois plus diluées. Les résultats sont rapportés sur le même tableau. Au début de l'expérience si on n'ajoute que quelques gouttes de nitrate de plomb, l'excès d'ions CrO₄⁼ favorise la formation du chromate neutre CrO₄Pb puisque le pH de transition entre le sel neutre et le sel basique s'élève en fonction de la concentration de l'anion. On a donc ajouté en une seule fois la quantité de nitrate correspondant à la précipitation totale des ions CrO₄⁼ et Pb⁺⁺ à l'état de CrO₄Pb, soit 2,5 cm³. L'équilibre a été obtenu au bout de 24 h après l'addition progressive de 2,27 cm³ de soude. Ces quantités de sel et base correspondent à $\alpha = 1$. L'expérience à pH 9,5

a été faite en ajoutant 10 % d'alcool dans la solution de chromate de potassium, l'équilibre s'est établi plus rapidement, il a fallu environ 6 h. Nous avons vérifié dans ces deux cas que la concentration finale (CrO₄⁼) était très proche de la moitié de la concentration initiale.

Toutes ces mesures confirment donc bien l'existence du chromate monobasique CrO₄Pb, PbO et sa stabilité dans le domaine de pH 9,5 < pH < 11,5.

III. — SULFATE DE PLOMB

Nous avons vu que le sulfate monobasique, à l'inverse de CrO₄Pb, PbO se transformait facilement par alcalinisation en un sel plus basique, très probablement SO₄Pb, 3PbO. Dans le domaine de pH compris entre 9,40 et 11,35 nous avons vérifié que l'addition de nitrate de plomb à une solution d'un sulfate alcalin entraînait la précipitation du sel tribasique SO₄Pb, 3PbO.

Les résultats des expériences sont rapportés dans le tableau suivant :

Nous avons généralement ajouté une certaine proportion d'alcool pour que l'équilibre s'établisse plus vite.

A pH 11,35 les mesures successives de *a* et *b* ne donnent pas la même valeur pour le rapport $\frac{b}{a} = \alpha$. L'équilibre

n'était donc pas atteint, il semble cependant que α tends vers 1,5 mais si lentement que l'on ne peut pas utiliser le mode de calcul de α' comme dans les cas précédents. Nous avons effectué l'analyse du précipité après l'avoir laissé dans la solution-mère 24 h après l'arrêt de l'expérience. Les résultats concordent assez bien avec le sulfate tribasique SO₄Pb, 3PbO.

	mole de Pb	mole de SO ₄
Calculé pour 100 g de SO ₄ Pb, 3PbO.....	0,411	0,103
Trouvé pour 100 g de précipité	0,404	0,097

A pH 9,40 une seule mesure de α a été faite mais nous avons vérifié ensuite que la concentration finale en ions

$\text{SO}_4^{=}$ dans la solution correspondait bien à celle calculée dans l'hypothèse de la formation de SO_4Pb , 3PbO .

$(\text{SO}_4^{=}) = 2,25 \cdot 10^{-2}$ concentration finale calculée
 $(\text{SO}_4^{=}) = 2,32 \cdot 10^{-2}$ concentration finale mesurée.

La concentration calculée est légèrement inférieure ce qui est normal puisqu'on a négligé la solubilité du sulfate tribasique de plomb. Cependant les deux valeurs sont suffisamment voisines pour montrer que le précipité contient seulement du sulfate et n'est pas mélangé de nitrate tribasique comme dans le cas des chlorure et bromure.

A partir de α_1 , s'il y a transformation du premier sel basique en hydroxyde, par l'intermédiaire ou non de sels à indices de basicité croissants, la concentration (A^-) , égale à $\alpha\theta$, croît linéairement en fonction de α jusqu'à $\alpha = 2$ où la valeur initiale est retrouvée ceci quels que soient les indices des divers sels basiques qui aient pu se former. Si au contraire, il n'y a pas formation d'hydroxyde, c'est qu'il existe un sel basique, d'indice α_d , stable en présence d'un excès de base. On a encore $(\text{A}^-) = \alpha\theta$ mais seulement pour les valeurs de α comprises entre α_1 , et $\alpha_d = \frac{2x_d}{x_d + 1}$. Pour $\alpha = \alpha_d$, $(\text{A}^-) = 2\theta \frac{x_d}{x_d + 1}$ et au delà

pH	SO_4K_2 vol. 200 cm ₃	SO_4Na_2 vol. 100 cm ₃	Alcool	a	b	α	x
11,35	0,02 M	—	0 %	0,55	0,86	1,56	3
				1,26	1,96	1,55	
				2,07	3,18	1,54	
				3	4,62	1,54	
				4,06	6,25	1,54	
10,60	0,004 M	—	10 %	5,18	7,93	1,53	3
				0,252	0,384	1,52	
				0,658	1	1,52	
10,25	0,001 M	—	10 %	0,8	1,22	1,52	3
				0,1	0,148	1,48	
				0,146	0,22	1,50	
9,90	—	0,0125 M	0 %	0,21	0,316	1,52	3
				1	1,49	1,49	
9,40	—	0,025 M	20 %	2	3,02	1,51	3
				1,08	1,62	1,50	

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'étude de la formation des sels basiques très peu solubles est l'objet de cet ouvrage.

Ces sels ont été obtenus par alcalinisation progressive soit d'une solution du sel neutre, si la solubilité de ce dernier est suffisante, soit dans le cas inverse, d'une suspension du sel neutre dans une solution de nitrate alcalin.

I. Pour le premier cas, traité dans la première partie de ce mémoire, nous avons appliqué directement aux chlorure, bromure et permanganate de plomb, les méthodes d'étude potentiométrique et conductimétrique de M. GELOSO et P. DESCHAMPS.

Nous avons vérifié en plus que la concentration de l'anion en solution variait conformément aux lois théoriques de la précipitation des sels basiques insolubles. Le minimum de concentration de l'anion est atteint lorsque le premier sel basique est entièrement précipité. Si θ est la concentration initiale du sel neutre A_2Pb , α la fraction d'équivalent de base versé à une époque donnée du titrage, et x l'indice de basicité du premier sel basique A_2Pb , $x \text{ Pb(OH)}_2$, la concentration de l'anion (A^-) , est minimum pour $\alpha_1 = \frac{2x}{x+1}$ et vaut alors $2\theta \frac{x}{x+1}$. Ce minimum est d'autant plus

accentué que x est plus petit puisque non seulement la valeur α_1 mais aussi le rapport entre les concentrations minimum et initiale de (A^-) , soit $\frac{2\theta \frac{x}{x+1}}{2\theta} = \frac{x}{x+1}$ sont d'autant plus faibles que x est plus petit.

de α_d , (A^-) reste constant. Bien entendu, α_d peut être confondu avec α_1 s'il n'existe qu'un seul sel basique.

La connaissance de (A^-) au cours du titrage permet donc de calculer l'indice de basicité du premier sel basique. Elle permet aussi de vérifier l'indice du sel le plus basique si ce dernier ne réagit pas avec un léger excès de base pour former l'hydroxyde. Elle ne donne aucune indication sur les sels basiques intermédiaires susceptibles d'exister.

Le produit de solubilité du premier sel basique est calculé directement à partir des mesures du pH et de l'activité de l'anion, la concentration des ions Pb^{++} étant connue par application du principe de la neutralité électrique.

Pour les divers sels de plomb étudiés ici, le pH de précipitation est toujours nettement acide, ce qui permet de négliger la concentration d'ions complexes $(\text{PbOH})_n^{n+}$ devant celle de l'ion Pb^{++} .

D'autre part, le rapport des produits de solubilité de deux sels basiques successifs est déduit de la valeur du pH de transition entre ces deux sels. Seuls le pH et l'activité de l'anion interviennent dans l'établissement de ce rapport, par suite, il n'y a pas lieu non plus de tenir compte des ions complexes $(\text{PbOH})_n^{n+}$ qui existent alors dans la solution.

Chlorure et bromure de plomb.

Les méthodes potentiométrique et conductimétrique montrent l'existence des sels mono et tri-basiques.

Les mesures de concentration des anions Cl^- ou Br^- confirment ces résultats, non seulement pour les sels mono,

mais aussi pour les sels tri, qui restent stables si l'on utilise une base moyennement forte, la diétylamine par exemple.

Quelques mesures d'activité des anions Cl^- et Br^- ont été effectuées. Pour les chlorures les résultats expérimentaux concordent bien avec ceux prévus théoriquement à condition de tenir compte de la formation d'ions complexes PbCl^+ , la constante de dissociation de cet ion étant 0,03.

Ceci permet, dans le cas des bromures, de calculer approximativement la constante de dissociation de l'ion PbBr^+ , soit :

$$K = \frac{[\text{Pb}^{++}][\text{Br}^-]}{[\text{PbBr}^+]} = 0,006$$

Produit de solubilité :

Chlorure monobasique

$$S_1 = [\text{Pb}^{++}][\text{Cl}^-][\text{OH}^-] = 10^{-13,7}$$

Bromure monobasique

$$S_1 = [\text{Pb}^{++}][\text{Br}^-][\text{OH}^-] = 10^{-14,8}$$

Chlorure tribasique

$$S_2 = [\text{Pb}^{++}][\text{Cl}^-]^{1/2}[\text{OH}^-]^{3/2} = 10^{-16,6}$$

Bromure tribasique

$$S_2 = [\text{Pb}^{++}][\text{Br}^-]^{1/2}[\text{OH}^-]^{3/2} = 10^{-17,45}$$

Permanganate de plomb.

Nous avons indiqué un mode de préparation de solutions environ millimoléculaires de permanganate de plomb $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb}$.

Les mesures de pH, conductibilité, concentration des ions MnO_4^- montrent toutes l'existence d'un sel tribasique $(\text{MnO}_4)_2\text{Pb}$, 3 PbO .

Pour opérer en solution plus concentrée, on utilise des solutions de permanganate de potassium et nitrate de plomb. On peut ainsi faire varier le rapport R des concentrations initiales des ions MnO_4^- et Pb^{++} , R était égal à 2 dans le cas des solutions de permanganate de plomb.

a) $R \geq \frac{1}{2}$. La précipitation du plomb à l'état de permanganate tribasique est totale, celle du manganèse l'étant aussi si $R = \frac{1}{2}$.

b) $R < \frac{1}{2}$. Le plomb précipite à l'état de permanganate tribasique jusqu'à ce que la précipitation du manganèse soit totale, ensuite, il se forme du nitrate tribasique de plomb.

Les mesures conductimétriques en milieu eau acétone 10 % permettent une séparation quantitative des permanganate et nitrate tribasiques de plomb.

Le produit de solubilité du permanganate tribasique est très faible :

$$S = [\text{Pb}^{++}][\text{MnO}_4^-]^{1/2}[\text{OH}^-]^{3/2} = 10^{-18,9}$$

II. Le cas des sels neutres insuffisamment solubles est traité dans la deuxième partie de ce mémoire.

Nous avons d'abord montré que les mêmes méthodes d'étude pouvaient de nouveau être utilisées à condition de considérer le sel neutre insoluble comme l'équivalent du premier sel basique insoluble du cas précédent.

Il en résulte que les mesures de concentration de l'anion ne peuvent plus servir qu'à vérifier l'indice de basicité du sel le plus basique. D'autre part, les produits de solubilité sont déterminés par rapport à celui du sel neutre. Ces derniers sont généralement connus, en particulier, pour les sels étudiés ici : chromate et sulfate de plomb, nous avons admis les valeurs données par KOLTHOFF, PERLICH et WEIBLEN (35).

Chromate de plomb.

Il se forme un seul sel basique, le chromate mono, CrO_4Pb , PbO . La grande stabilité de ce sel est mise en évidence par les mesures de concentration de l'ion CrO_4^- .

S_n et S_b étant les produits de solubilité respectifs des chromates neutre et monobasique, on trouve :

$$\begin{aligned} \frac{S_n}{S_b} &= \frac{[\text{CrO}_4^-][\text{Pb}^{++}]}{[\text{CrO}_4^-]^{1/2}[\text{Pb}^{++}][\text{OH}^-]} = 10^{3,32} \\ S_n &= 2,8 \cdot 10^{-13} \quad \text{et} \quad S_b = 1,35 \cdot 10^{-16} \end{aligned}$$

Des mesures colorimétriques de la concentration en ions CrO_4^- des solutions saturées respectives des deux sels CrO_4Pb et CrO_4Pb , PbO , nous ont donné les résultats suivants :

$$S_n = 10^{-13,4} \quad S_b = 10^{-16,8} \quad \frac{S_n}{S_b} = 10^{3,4}$$

Sulfate de plomb.

Les mesures de pH et conductibilité indiquent la formation de deux sels basiques : mono et tri. L'existence de ce dernier est confirmée par les mesures de concentration de l'anion SO_4^- , cependant il est beaucoup moins stable en présence d'un excès de base que le chromate monobasique.

La présence d'un excès de sulfate alcalin dans la solution de nitrate de potassium contenant en suspension le sulfate neutre de plomb, influe sur la valeur du pH des paliers correspondant à la précipitation des deux sulfates basiques. L'excès de sulfate augmente davantage la valeur du pH du premier palier que celle du deuxième, mais cette dernière s'élève aussi si la concentration initiale du sel de plomb est forte alors que la première n'en dépend pratiquement pas.

Le rapport des produits de solubilité des sulfates neutre et monobasique d'une part, mono et tribasique d'autre part, sont les suivants :

$$\begin{aligned} \frac{S_n}{S_b} &= \frac{[\text{SO}_4^-][\text{Pb}^{++}]}{[\text{SO}_4^-]^{1/2}[\text{Pb}^{++}][\text{OH}^-]} = 10^{5,9} \\ \frac{S_b}{S_{b'}} &= \frac{[\text{SO}_4^-]^{1/2}[\text{Pb}^{++}][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_4^-]^{1/2}[\text{Pb}^{++}][\text{OH}^-]^{3/2}} = 10^{2,17} \\ S_n &= 10^{-7,65} \quad S_b = 10^{-13,55} \quad S_{b'} = 10^{-15,72} \end{aligned}$$

Tungstate et molybdate de plomb.

Malgré l'analogie entre les chromates, molybdates et tungstates, nous n'avons pas obtenu par voie humide les sels monobasiques WO_4Pb , PbO et MoO_4Pb , PbO qui cependant peuvent être préparés par voie sèche.

III. En rassemblant les résultats on constate d'abord que seuls, des sels mono- et tri basiques ont été obtenus par alcalinisation des divers sels de plomb étudiés.

Dans le cas des chlorure, bromure et sulfate de plomb, les deux sels basiques peuvent se former successivement. On peut alors remarquer que les produits de solubilité respectifs des sels mono et tri sont assez voisins, les valeurs moyennes étant 10^{-14} pour les premiers, $10^{-16,6}$ pour les seconds. Les sulfates basiques de plomb sont légèrement plus solubles que les chlorures correspondant qui sont eux-mêmes plus solubles que les bromures.

Par contre, le produit de solubilité du chromate monobasique est environ 100 fois plus petit que les produits de solubilité du sulfate, chlorure ou bromure monobasique et de même celui du permanganate tribasique est très faible par rapport à ceux des autres sels tri étudiés.

D'ailleurs, ce n'est que dans le cas des chlorure, bromure et sulfate que nous avons pu obtenir, après une longue durée de vieillissement quelques courbes montrant la formation de l'hydroxyde de plomb dont le produit de solubilité a été trouvé de l'ordre de 10^{-19} .

Ces sels tri peuvent donc assez facilement être mélangés d'hydroxyde ce qui a pu entraîner des résultats divers suivant les auteurs sur la détermination des indices de basicité.

Aussi dans un dernier chapitre, nous les avons étudiés au moyen d'une méthode potentiométrique nouvelle dont le principe peut être ainsi résumé :

L'addition d'un sel neutre dans une solution alcaline provoque la formation d'un précipité et une diminution du pH de la solution. Si on ramène le pH à sa valeur initiale au moyen d'une base forte, la composition du précipité se déduit du rapport des quantités ajoutées de base et de sel.

Cette méthode applicable seulement dans un domaine de pH restreint, $9,5 < \text{pH} < 11,5$ présente tout de même un gros intérêt puisque c'est dans cette zone de pH que se forment les sels les plus basiques.

Nous avons ainsi pu vérifier que les chlorure, bromure et sulfate tribasiques de plomb, comme le chromate monobasique, étaient des composés stables dans la zone de pH où la méthode a été appliquée.

Cependant, l'hydroxyde de plomb a tendance à se former pour les valeurs les plus élevées du pH tant que la concentration en plomb est très faible, de l'ordre de 10^{-5} M par exemple.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. GELOSO et P. DESCHAMPS, *Anal. chim. Acta*, 1952, 7, 127.
- (2) P. DESCHAMPS, *Bull. Soc. chim.*, 1954, 454.
- (3) J. BYE, *Ann. Chim.*, 1945, 20, 463.
- (4) M. QUINTIN, *J. Chim. phys.*, 1947, 44, 284.
- (5) W. J. SINGLEY et J. T. CARRIEL, *J. am. chem. Soc.*, 1953, 75, 778.
- (6) P. DESCHAMPS, *C. R.*, 1948, 226, 179.

- (7) WOOD J. et J. L. BORDEN, *J. am. chem. Soc.*, 1884, 6, 218.
- (8) G. ANDRÉ, *Ann. chim. Phys.*, 1884, 6, 3.
- (9) A. DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Franc. Min.*, 1897, 20, 186.
- (10) L. CLOUTIER, *Ann. Chim.*, 1933, 19, 5.
- (11) V. P. SHVEDOV, *J. Gen. Chem. Russ.*, 1946, 16, 1561; 1947, 17, 27.
- (12) E. GRILLOT, *Thèse*, Paris, 1943.
- (13) L. M. KNOWLES, *J. chem. Phys.*, 1951, 19, 1128.
- (14) F. CALARCO et A. H. GUERRERO, *Ann. As. Quim. Argent*, 1953, 41, 5.
- (15) F. W. LAMB et L. M. NIEBYLSKI, *J. am. chem. Soc.*, 1953, 75, 511.
- (16) G. CHARLOT et R. GAUGUIN, *Les méthodes d'analyse des réactions en solution*, p. 215.
- (17) P. DESCHAMPS, *C. R.*, 1954, 238, 100.
- (18) W. R. CARMODY, *J. am. chem. Soc.*, 1929, 51, 2901.
- (19) R. M. GARRELS et F. T. GUCKERS, *Chem. Review.*, 1949, 44, 117.
- (20) M. GELOSO et J. FAUCHERRE, *C. R.*, 1948, 227, 430.
- (21) H. FROMHERZ et K. H. LIH, *Z. phys. Chem.*, 1931, 153 A, 321.
- (22) R. NASANEN, *Ann. Acad. Sc. Fennicae*, 1945, A 11, 13.
- (23) E. MOLES et M. CRESPI, *Anales soc. espan. fis. quim.*, 1922, 20, 555; 1923, 21, 305.
- (24) S. YU ELOVICH, S. Z. ROGINSKII et E. I. SHMUK, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk.*, 1950, 469.
- (25) J. FAUCHERRE, *Thèse*, Paris, 1952.
- (26) J. BYE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 14, 198.
- (27) J. HEUBEL, *Thèse*, Paris, 1948.
- (28) J. L. PAULEY et M. K. TESTERMANN, *J. am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4220.
- (29) A. BERTON, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 14, 289.
- (30) P. DESCHAMPS, *Chim. anal.*, 1951, 11 bis, 305.
- (31) F. HEIN et H. HOLZAPFEL, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 1941, 278, 77.
- (32) H. GUITER, *Bull. Soc. chim.*, 1946, 60.
- (33) H. WAGNER et H. SCHIRMER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1935, 222, 245.
- (34) F. C. GUTHRIE et J. T. NANCE, *J. applied Chem. (London)*, 1951, 1, 109.
- (35) J. M. KOLTHOFF, R. W. PERLICH et D. WEIBLEN, *J. phys. Chem.*, 1942, 46, 561.
- (36) J. J. LANDER, *J. Electrochem. Soc.*, 1949, 95, n° 4, 174.
- (37) A. CHRÉTIEN et J. BROGLIN, *C. R.*, 1947, 225, 1315.
- (38) G. L. CLARK, J. N. MRGUDICH et N. C. SCHIELTZ, *Z. anorg. Allgem. Chem.*, 1936, 229, 401.
- (39) L. G. SILLEN et K. LUNDBORG, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 1943, 17 A, n° 21, 11.
- (40) R. BERKEM, *C. R.*, 1940, 210, 731.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
PREMIÈRE PARTIE	
CHAPITRE I. — Considérations théoriques sur la précipitation des sels basiques.....	7
CHAPITRE II. — Mode opératoire	9
CHAPITRE III. — Chlorure et bromure de plomb.....	9
CHAPITRE IV. — Permanganate de plomb.	17
DEUXIÈME PARTIE	
CHAPITRE I. — Considérations théoriques sur la formation des sels basiques très peu solubles par alcalinisation d'une suspension du sel neutre, insoluble lui-même, dans une solution d'un sel alcalin	21
CHAPITRE II. — Chromate de plomb.	24
CHAPITRE III. — Sulfate de plomb	26
CHAPITRE IV. — Molybdate et tungstate de plomb	30
TROISIÈME PARTIE	
<i>Application d'une nouvelle méthode potentiométrique à l'étude de la stabilité en milieu alcalin du chromate monobasique et des chlorure, bromure et sulfate tribasiques de plomb</i>	<i>31</i>
CHAPITRE I. — Chlorure et bromure de plomb.....	32
CHAPITRE II. — Chromate de plomb.	33
CHAPITRE III. — Sulfate de plomb	34
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	35
BIBLIOGRAPHIE	37

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure de hautes constantes diélectriques de liquides conducteurs.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 février 1955,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Vice-Président du Conseil

de l'Université de Paris,

FABRE.

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E -ET-L.) FRANCE (1956)

IMPRIMÉ PAR L'IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT, CHARTRES (E -ET-L.) FRANCE (1956)
